日本水産學會誌

第十八巻 第二號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 18, No. 2, 1952

目　　次

昭和二十七年

日本水產學會

The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

アルギン酸誘導體の製造及び利用に關する研究—I.

乳化剤としてのアルギン酸加水分解物とパルミチン酸の縮合物*

阿部芳郎・井原豊子
(慶応大学工学部)

Studies on the Preparation and the Utilization of Alginic Acid Derivatives-I
The Condensate of Alginic Acid Hydrolysate and Palmitic Acid as an Emulsifier

Yoshiro ABE and Toyoko IHARA

In order to prepare emulsifiers from alginic acids, they were slightly hydrolyzed with H_2SO_4 aq. and were condensed with palmitoylchloride by means of Gordon's method, with which he prepared the palmitoylprotein. Then the surface actvities about the 0.1 % aq. liquid of the condensates were measured by the Donnan's capillary method.

For example alginic acid was treated with 30% H_2SO_4 at 80 ± 0.5°C., for 3 hrs. and then was separated to undissolved and dissolved parts in H_2SO_4 aq.. Undissolved part was palmytoylated and the specific surface tension between H_2O and light oil was determined. (palmitic acid content. 5.16%, water content. 10.56%, ash content. 1.22%, $\frac{No}{N}$ of which was 0.19 at 25°C.).

1 緒言

乳化剤としてのアルギン酸の性質を改良する1つの試みにアルギン酸分子を若干小さくし，かつアルギン酸に親油性の基を導入した。アルギン酸の分子量は大体 15,000 位といわれている。[1] 一方，ポリヒドロアルコールエステルあるいはエーテル系統の所謂非イオン性表面活性剤では分子量 200～6.000 のものが実用に供せられて居り，従つてアルギン酸の分子を若干小さくすることが良好な結果を与えるのではないかと考えた。著者等は分子を小さくするため，ごく大ざつぱに硫酸を用い色々な条件のもとに加水分解した。

次に，親油基の導入については脂肪酸を結合させる事とし，先ずパルミチン酸をえらんだ。アルギン酸のアシル化物としては既に昭和10年田原氏等[2]がアルギン酸の乾燥物を硫酸，酢酸の混液で処理して酢酸エステル様物質を得，ついで 1946 年になり CARSON & MACLOY の2氏[3]は乾燥アルギン酸に分散剤としてフォルムアマイドを加え，このものをピリジン中で無水酢酸と反応させてアシル化し，更に同年 CUNNINGHAM, CHEMBERLEIN & SPEAKMANN [4] はアルギン酸を水で膨潤させ，ベンゼン中にて硫酸，無水酢酸を作用させ，酸エステルを作つている。アルギン酸の高級脂肪酸誘導体としては STEINER & NEELY[5] が i − エポキシ

* 昭和24年11月7日，日本水産学会関東支部大会（於東京水大）にて講演発表，昭和26年3月16日受理

スアテリン酸又は 9,10—エポキシオクタデシルアルコールとアルギン酸とを反応させて蠟様の乳化剤を作つているが其の詳細は不明である。著者等は CORDON, TROWN & JACKSON の3氏[6]が蛋白質のアシル化に用いた SCHOTTEN PAUMANN[7] の変法によつてアシル化した。

次に実験結果について述べる。

Ⅱ 実験および実験結果

1. アルギン酸の加水分解

アルギン酸の加水分解は 80 ± 0.5°C の恒温槽の中で 300 r.p.m. の攪拌速度で行つた。分解後，濾過，沈澱は洗液に硫酸イオンのなくなる迄充分洗滌してから 60～70°C で乾燥恒量にする。濾液は硫酸をバリウムで除き，常法によつてアルコールからバリウム塩を析出させ，濾取減圧乾燥して恒量とした。前者はポリマンニユロン酸のまだかなり大きい分子の混合物からなつているものと考えられ，後者はマンニユロン酸，其他比較的低分子の有機酸バリウム塩から出来ているものであろう。

次に加水分解の結果を第1表と第2表に示す。前者は硫酸濃度一定，加熱時間をかえて分解せる場合，第2表は加熱時間一定，硫酸の濃度を変えて加水分解した場合における不溶部，可溶部の収量を示したものである。

Table 1. The Relation between the Time of Hydrolysation and the Weights of Hydrolysates.
(Concn, of H_2SO_4 1%. Reac. Temp., 80±0.5°C.)

Time of hydrolysation, hr, / Wt. of hydrolysates	0	3	6	9	12
Undissolved part	30g.	21g.	20g.	19g.	19g.
Dissolved part (Ba salt)	—	5g.	6g.	8g.	8g.
Total	30g.	26g.	26g.	27g.	27g.

Experimented alginic acid : H_2O 15.67%, ash 14.07%, C.P 150, pH 6.5, wt 30g.

Table 2. The Relation between the Concentration of H_2SO_4 and the Weights of Hydrolysates.
(Reac. Time, 3hrs. Reac. Temp., 80±0.5°C.)

Concn. of H_2SO_4, % / Wt. of hydrolysates	1	5	10	15	20	30	40	50
Undissolved part	21g.	21g.	20g.	20g.	pink 16g.	light brown 15g.	black brown 13g.	carbonization 13g.
Dissolved part (Ba salt)	5g.	6g.	3g.	3g.	3g.	5g.	—	—
Total	26g.	27g.	23g.	23g.	19g.	20g.	13g.	13g.

Experimeted alginic acid : H_2O 17.86%, ash 13.57%, C.P 1000, pH 8.0, wt. 30g.

表から見るに加熱時間の長短は硫酸の濃度変化にくらべるとはるかに分解に影響しない様に思われる。なお，実験に使用したアルギン酸は市販のナトリウム塩で水分含量は夫々 15.67, 17.86%, 灰分含量

14.07，13.57% のものである。

2. アルギン酸加水分解物のパルミチン化

次に加水分解物の各々についてパルミチン化を行つたが低分子の部から得たものは水溶性が大きく都合が悪いので本報では専ら前者の分子の大きいもののみについて述べる。

加水分解物 10g をとり，2倍量の 1N-NaOHaq に溶解させ，はげしくかきまぜながら新らたに作つたパルミチン酸塩化物 3g を2倍量の無水エーテルに溶かした液を滴下，室温で反応させる。この場合，酸性になるとアルギン酸加水分解物の分子が凝集析出して来るので反応液がアルカリ側になる様に注意，反応のすゝむに応じて必要量だけ 1N-NaOHaq を加える。なお，アルカリの濃度でパルミトイル基の入り方がちがうが本実験では一応東洋濾紙 pH の試験紙で pH10 に保たせた。

酸塩化物を加えおわつてからもなお攪拌をつゞけ，滴下し始めて 1hr たつてから 1N-HCl で pH3 にするとパルミチン化物が未反応のパルミチン酸と共に析出して来る。次に石鹸の分解を完全ならしめるため反応液を 70°C，30min 温めて濾過，Cl′ のなくなる迄水洗してから充分乾燥，ソツクスレー装置によりエーテルで 48hr 連続抽出してパルミチン酸を完全にとりのぞく．一方，濾液，洗液は合して 1N-NaOHaq で再び中性に戻し，湯浴上で水を蒸発した後，乾燥，ついでアルコールで洗滌して附着している塩類を出来るだけ除去する。

両者は何れも白色，蠟様の粉末である。その夫々についてパルミチン酸の結合量，灰分および石油に対する比界面張力とを測定した。

3. 結合パルミチン酸量の測定

結合パルミチン酸の正確な定量に関してはなお検討すべき点が多いと思われるが本研究では一先ず GORDON 氏等がアシル化蛋白で好結果を得た硫酸分解法(6)を用いた。すなわち，試料 0.5g を精秤し，25%-H_2SO_4 30cc と湯浴上にあたゝめ，試料を硫酸中に充分分散させてから還流冷却器を附して加熱加水分解する。加水分解がおわつたならば分解液を冷却，20cc のエーテルで5回抽出する。エーテル液をあわせ 20cc の水で5回洗滌する。つぎにエーテルを蒸発，最後に痕跡のエーテルおよび水を除去するために硫酸デシケーターに入れて減圧乾燥，得た脂肪酸を秤量する。同時にアシル化しないアルギン酸について対照試験を行い，其の差をもつて結合脂肪酸の量とした。

たゞアシル化蛋白が N-アシル基をもつているのに反してアルギン酸の誘導体では O-アシル基ばかりである。かつ O-アシル基は N-アシル基よりも弱いのが普通であるから加水分解時間の短縮が考えられ，加水分解時間と遊離パルミチン酸の生成量との関係をしらべた。其の結果は第1図に示す通りでこれより加水分解時間は 12hr で充分の様に思われ，従つて加水分解時間を 12hr 一定とした。

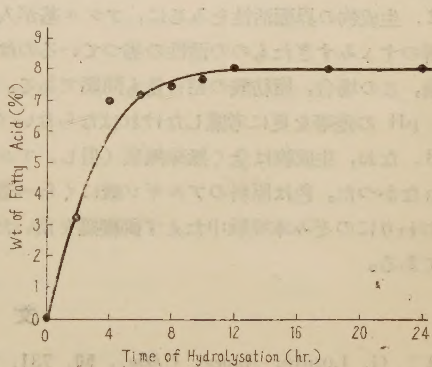


Fig 1. The relation between the time of hydrolysation and the wt. of fatty acid freed from palmitoyl alginic acid

4. 生成物の界面活性測定

生成物の 0.1% 水溶液をつくり，その溶液の石油に対する界面活性を DONNAN の滴数計(8)で測定した。すなわち，製品の 0.1% 水溶液の 25°C における界面張力を 25°C における蒸溜水を単位としてあらわし，その結果を第3表，第4表に示した。又第5表，第6表は実際にあたり生成物分離のわずらわしさをさけるため，反応物全体を試料に用いた場合の比界面張力を表わし，第7表には参考迄に関係物質の比界面張力を

同一の条件で測定した結果をあげた。

Table 3. Analysis data of palmitoyl alginic acid hydrolysates and specific surface tensions of their water solution. 1.

Palmitoyl alginic acid hydrolysates	Yield, g*	Water content %	Ash content %	Combined fatty acid %	Water solution (0.1%) pH	Color	Sp. surface tension (on kerocene)
1% H_2SO_4, 3hrs.	1.3	6.86	1.23	3.84	6.2	light yellow tubrid	0.24
	11.6	15.67	21.24	0.00	6.0	non color clear	0.53
〃 6 〃	1.1	7.17	1.19	2.81	7.0	light yellow turbid	0.25
	13.3	17.40	19.37	0.02	6.2	non color clear	0.51
〃 9 〃	1.2	7.20	1.14	2.89	6.8	light yellow turbid	0.26
	15.0	18.56	17.87	−0.01	5.8	non color clear	0.33
〃 12 〃	1.2	7.49	1.21	3.16	7.0	light yellow turbid	0.26
	15.0	18.04	17.17	0.01	5.8	non color clear	0.35

* Wt. of starting alginic acid hydrolysate is 10g.

Ⅲ 総括と考察

1．アルギン酸加水分解物を Gordon 氏等の用いた Schotten- Paumann の方法でパルミチン化した。この場合，アシル化と同時に著しく分子の崩壊が起る。すなわちアシル基を含む不溶部と共に水溶性のアシル基を含まない物質が得られる。これは既に H_2SO_4 処理でがたがたになつたアルギン酸の分子がアシル化の途中でひきつゞいてこわれ水溶性の低分子化合物に変化するためと思われる。

2．生成物の界面活性をみるに，アシル基が入ると増加して石鹼以上の値を示す。又分解の不充分なもの，分解のすゝみすぎたものの活性の劣つているのは或程度の分子の大きさが都合の良い事を示すものといえる。勿論，この場合，脂肪酸の結合量も問題である。表では大体において多い方が良い値を示しているが原料の差，pH の差等を更に考慮しなければならないであろう。

3．なお，生成物は全く無味無臭（但し，アルギン酸の海藻臭がやゝ残る）混合物の場合も石鹼臭は認められなかつた。色は原料のアルギン酸にくらべ著しく白い。

おわりにのぞみ本実験中たえず御鞭撻を頂いた恩師梅沢博士並びに故高岡道夫教授に深謝の意を表する次第である。

文　　献

1) G. Lunde, *Angew. Chem.*, **50**, 731, 1937.
Barry and Dillon, *C.*, 1936. Ⅱ, 2143.
2) 田原藤吉，合田忠之：日特許，113424，昭10.
3) J. F. Carson Jr., and W. D. Macloy, *J, Am, Chem. Soc.*, **68**, 1015, 1946.
4) G. E. Cunningham, N. H. Chemberlein, and J. P. Speakman, U.S.P 2403717, 1946.
5) A. B. Steiner and Wm. H. Mcneely, U.S.P. 2463824, 1949.
6) W. G. Gordon, A. E. Brown, and R. W. Jackson, *Ind, Eng. Chem.*, **38**, 1239, 1946.
7) Schotten, *Ber.*, **17**, 2445, 1884, Baumann, *Ber.*, **19**, 18, 32. 1886.
8) F. G. Donnan, *Z. phys. Chem.*, **31**, 42, 1899.

アルギン酸誘導体の製造及び利用に関する研究 II. 乳化剤としてのアルギン酸加水分解物と脂肪酸の縮合物*

阿部芳郎・井原豊子
(慶大工学部)

Studies on the Preparation and the Utilization of Alginic Acid Derivatives II. The Condensate of Alginic Acid Hydrolysate and Various Fatty Acids as an Emulsifier

Yoshiro ABE and Toyoxo IHARA

Alginic acid was treated with 30% H_2SO_4 at 80 ± 0.5°C. for 3 hrs., and then separated into two parts, namely dissolved and undissolved. The latter was acylated with butyric——, capric——, oleic——, soybean oil fatty——, ricebran oil fatty——, linseed oil fatty, cocoa-nut oil fatty——, and cod-liver oil fatty acid chlorides.

The data of our studies are as follows : fatty acid content, about 5—6%, for simple acid condensates, 2—4% for mixed acid condensates. H_2O content, about 8—11%, except cocoanut oil fatty acid condensate. Ash content, about 4—5%, except palmitic acid condensate. $\frac{N_0}{N}$ at 25°C., about 0.2 for palmitic—— and oleic acid condensates, about 0.3 for capric acid condensate, about 0.4 for butyric acid condensate, and about 0.5 for other fatty acid condensates.

I 緒言

アルギン酸より乳化剤を作る場合に，従来ポリヒドロアルコールエステル乃至はエーテルで得られた結果から分子を若干小さくし，同時に親油基を導入する事が希ましい效果を与えるのではないかと考え，アルギン酸を硫酸で加熱分解，これに親油基としてパルミチン酸を縮合させ，得たエステル様物質を水溶液とし，その石油に対する界面張力を測定して加水分解時間，硫酸濃度の変化と生成物の界面活性との関係について第1報に報告したが更にアシル基としてブチル基，カプリン基，パルミチル基，オレイル基，大豆油混合脂肪酸基，米糠油混合脂肪酸基，亜麻仁油混合脂肪酸基，椰子油混合脂肪酸基，鱈肝油混合脂肪酸基を導入，分子の大きさ及び不飽和度が界面活性にどの様に影響するかを調べ，2，3の結果を得たのでそれについて報告する。

II 実験及び実験結果

1. アルギン酸加水分解物

第1報より得た結果からみて，30% H_2SO_4 で 80°C ± 0.5°C, 3 hr 加熱分解，此を減圧濾過して稀硫酸に不溶の部分と可溶の部分とに分け，不溶部は完全に硫酸を洗滌減圧乾燥し，可溶部は常法によりバリウム

1951 年 3 月 16 日受理

* 昭和24年12月21日 日本水産学会常会（於東大農）にて講演発表

塩として乾燥した。前者は分子の大きい部で水分 11.74%，灰分 14.75%，c.p. 150 のアルギン酸 100g から水分 11.57%，灰分 1.14% の加水分解物が 10.2g とれる。水溶部は分子が小さい部でこのものゝアシル化物は既に前報で述べた様に，今の処適当な生成物が得られないので本報では分子の大きい，硫酸にとけなかつた部分のアシル化物についてのみ報告する。

2. アシル化反応

アシル化は前報に詳細に述べたように Gordon 氏等がアシル化蛋白を作る場合に使用した Schotten-Baumann の変法を用いた。水の量は約 10 倍，反応時の pH は東洋濾紙の pH 試験紙で 10 内外一定，反応温度，15°C 反応時間は添加し初めてから 1 hr にする。反応終了後,反応液をそのまゝ減圧デシケーターで乾燥したもの，および反応液を塩酸で pH 2〜3 に戻し脂肪酸と共に析出する部を濾過後水洗，Cl′ イオンを完全に除去してから 48 hr エーテルで連続抽出して脂肪酸を除き乾燥したもの，濾液洗液を合しふたゝび中性にして乾燥したものゝ 3 部に分ける。前報に述べた分析結果より第 2 の部分はアシル化したアルギン酸加水分解物，第 3 の部分はアルギン酸加水分解物と無機塩の混合物であるように考えられる。

アシル化に使用した脂肪酸塩化物は何れも新らしく合成，たゞちに反応させた。

なお混合脂肪酸塩化物というのは油を加水分解して得た混合脂肪酸の中和価を測定，当量の五塩化燐を反応させ，五塩化燐が溶解，塩酸ガスの発生がやんだら更にこれを沸騰浴上で 30 min 加熱，反応を完了させた後，減圧で酸塩化燐を留去，酸塩化燐が出なくなつてから更に 1 hr 沸騰浴中で減圧加熱，残つたものをさす。

Table 1. Some characteristics of fatty acid chlorides experimented.

Name of fatty acid	N. V.	I. V.	Sap. V of acid chloride	I. V. of acid chloride
Soybean oil	183.34	143.68	330.10	114.28
Rice bran oil	184.56	101.07	370.24	85.10
Cocoa-nut oil	255.47	14.24	480.00	8.5
Cod-liver oil	179.40	134.82	299.12	124.00
Linseed oil	189.71	185.39	335.40	149.62

使用した混合脂肪酸の塩素化前後における中和価，沃素価，鹸化価を第 1 表に示した。

3. 生成物の界面活性測定

生成物の界面活性は前報に述べたようにアシル化物の 0.1% 水溶液を作り，そのものゝ石油に対する界面張力を 25°C で Donnan の滴数計を用いて測定し，純水の其れを単位としてあらわした。

その結果は第 2 表，第 3 表，第 4 表のとおりである。

4. 分　析

水溶液の界面活性を測定すると共に前報において詳細に述べた方法を用い，結合脂肪酸量，灰分，水分を定量し，第 3 表，第 4 表にのせた。

Table 2. Analysis data of acylated alginic acid hydrolysates and specific surface tensions of their water solution. 1.

Acylated alginic acid hydrolysates	Yield, g.*	Water content, %	Ash content, %	Combined fatty acid, ** %	Water solution (0.1%) pH	Color	Sp. surface tension (on kerocene)
Butyric	4.26	9.70	3.76	4.83	8.0	light brown, clear	0.42
Capric	2.38	10.89	5.27	6.08	8.0	〃	0.32
Palmitic	1.20	10.56	1.22	5.16	8.4	slight yellow, turbid	0.19
Oleic	4.69	9.65	3.92	5.60	8.2	light brown, turbid	0.21
Cocoa-nut oil	2.34	4.50	3.78	6.39	7.0	〃	0.54

Ricebran oil	3.87	8.24	4.08	3.73	6.2	〃	0.48
Soybean oil	3.04	9.50	4.12	2.94	6.2	〃	0.48
Linseed oil	5.05	9.40	4.24	1.98	7.0	〃	0.47
Cod-liver oil	3.00	7.77	4.50	2.10	6.2	〃	0.47

* Wt. of starting alginic acid hydrolysate is 10 gr.

Table 3. Analysis data of acylated alginic acid hydrolysates and specific surface tensions of their water solution. 2.

Acylated alginic acid hydrolysates	Yield,* g.	Water content, %	Ash content, %	Combined fatty acidt %	Water solution (0.1 %)		
					pH	Color	Sp. surface tension (on kerocene)
Butyric	15.15	2.60	59.65	0.04	6.3	yellow, clear	0.94
Capric	10.89	5.01	39.70	0.02	6.2	non color, clear	0.50
Palmitic	12.20	13.01	15.21	0.01	5.8	slight yellow, clear	0.31
Oleic	12.55	3.51	39.64	—0.02	5.6	white turbid	0.49
Cocoanut oil	13.20	12.68	40.21	0.07	6.2	light yellow, clear	0.47
Ricebran oil	11.55	2.09	38.26	—0.01	6.2	yellow, clear	0.46
Soybean oil	13.20	6.04	40.56	0.00	6.0	light yellow, turbid	0.49
Linseed oil	10.89	5.56	41.30	0.04	6.2	light yellow, clear	0.46
Cod-liver oil	11.55	4.68	42.85	0.02	6.0	light yellow, turbid	0.49

* Wt. of starting alginic acid hydrolysate is 10 gr.

Table 4. The specific surface tensions of the 0.1 % water solution of acylated products.

Acylated alginic acid hydrolysates	pH	Sp. surface tension on kerocene and color	
Butyric	6.8	white, turbid	0.46
Capric	7.2	light yellow, turbid	0.41
Palmitic	7.0	slight yellow, turbid	0.36
Oleic	6.8	white, turbid	0.53
Cocoa-nut oil	7.0	light brown, turbid	0.52
Ricebran oil	7.2	light brown, clear	0.45
Soybean oil	7.2	〃	0.42
Linseed oil	7.6	〃	0.38
Cod-liver oil	8.0	〃	0.49

第2表は反応液全体を減圧乾燥して調製したアシル化アルギン酸加水分解物と石鹸，食塩の混合粉末溶液の性質，第3表，第4表はアシル化したアルギン酸加水分解物，アルギン酸加水分解物と無機塩の混合物の分析結果，および夫々の水溶液の性質を示した。

第3表によれば不溶部における脂肪酸の結合量は単一脂肪酸を使用した場合と混合脂肪酸を用いた時では非常に異なり前者においては大凡 5～6％ の結合脂肪酸量を示し，後者では約 2～3％（但し米糠油を除く）の脂肪酸が結合している。これは混合脂肪酸が単一脂肪酸にくらべ反応し難いというよりもむしろ前者

では純粋な混合脂肪酸塩化物を得難いためであると考えられる。使用した混合脂肪酸塩化物は第1表の沃素価，鹸化価からわかる様に可成り不純な状態である。なお，脂肪酸塩化物の純度と結合の難易に関しては第4報で詳細に報告する。濾液，洗液を合し蒸発して得た部分は前報で述べた様に脂肪酸と結合していない事を第4表は明らかにしている。

次にこれらの生成物を水溶液にした場合の界面活性を見るにアシル化した部分においては第一に脂肪酸結合量の少ない混合脂肪酸化アルギン酸加水分解物は結合脂肪酸の多い単一脂肪酸アシル化物にくらべ，明らかに劣つている。又同程度のアシル化物では，吾々の実験した範囲内では酪酸，カプリン酸，椰子油酸に見る様に脂肪酸の分子量の小さいものゝ方が界面活性が悪い（カプリン酸の場合悪すぎる様であるが)。第二に飽和酸と不飽和酸の影響についてははつきりした値が得られなかつたがこれは酸塩化物の調製の際，殊に植物油酸，鱈肝油酸にあつては塩素化合物の存在のため不飽和酸が加熱重合し，希む不飽和脂肪酸化物が得られなかつたためであろう。アシル化してない部分の水溶液の界面活性はパルミチン化の際生じた物を除き，殆んど同じ値を示すがこれは分子の崩壊の程度，灰分の含量が大体似ているからでパルミチン化の場合のみ異なるのは灰分の少ない故か，あるいは又崩壊分子の大きさが残りの物と違うためであろう。最後に反応液をそのまゝ蒸発粉末化した生成物にあつてはアシル化物，崩壊生成物に加うるに無機塩，各種の石鹼を含有するためその界面活性は種々な値を示す様になる。

Ⅲ 総　　括

1. アルギン酸より乳化剤を製造する目的で，市販アルギン酸を 30% H_2SO_4 を用い，80 ± 0.5°C において 3hr 加熱分解し，稀硫酸に不溶の部分をブチル基，カプリン基，パルミチル基，オレイル基，大豆油混合脂肪酸基，米糠油混合脂肪酸基，亜麻仁油混合脂肪酸基，椰子油混合脂肪酸基，鱈肝油混合脂肪酸基で Gordon 氏等の方法によりアシル化し，アシル化物の結合脂肪酸量と界面活性とを測定した。

2. アシル化の結果，アシル化したアルギン酸分解物と共に，結合脂肪酸を含まない崩壊生成物が得られる。

3. 結合脂肪酸は単一脂肪酸の場合には多く 5～6%，混合脂肪酸の場合には少なく 2～3% であつた。

4. アシル化物の界面活性は著者等の測定した範囲内では結合脂肪酸量の多い物の方が良く，又同程度の脂肪酸含量の物では分子の小さいものよりも分子の大きいものゝ方が良い。なお，石鹼の場合と同じ様に界面活性の極大を示すアシル基のC数が存在する様に当然考えられるがその点に関しては未だ詳らかでない。

5. 飽和酸基，不飽和酸基の影響は見出されなかつた。

おわりにのぞみ，本実験中たえず御鞭撻を頂いた恩師梅沢博士並びに故高岡道夫教授に深謝の意を表する次第である。

なおまた輻奏を避けるため，参考文献はすべてこれを省略したから第1報を参照されたい。

アルギン酸誘導體の製造及び利用に關する研究 III.
乳化剤としてのアルギン酸有機塩基塩*

阿部芳郎・井原豊子
(慶大工学部)

Studies on the Preparation and the Utilization of Alginic Acid Derivatives III.
The Organic Base Salt of Alginic Acid as an Emulsifier

Yoshiro ABE and Toyoko IHARA

We prepared the triethanolamine——, pyridine——, dimethylaniline——, and aniline salts of alginic acid and determined the surface activity of their 0.1% aq. solution by the capillery method. Then we measured the stability of emulsion of salt solution and light oil.

According to our experiments, only the surface activity of ethanolamine salt is better than that of starting sodium alginate. In the aq. solution of other salts, salts are completely hydrolyzed, because the bases are very weak.

Consequently, the natures of them are diversed, we think.

The stability of the emulsion of the salt solution and light oil is coincident with the value of the surface activities of them.

I 緒　　言

乳化剤の性質を左右する条件として分子の形，大きさ，分子内における親水性基，親油性基のバランス等が考えられる。

アルギン酸を原料として乳化剤を製造するにあたり分子の大きさと分子内における親水性基，親油性基のバランスを調節するため，著者等はアルギン酸ソーダをいろいろな程度に加水分解し，分解生成物をアシル化，あるいはアルキル化してその結果を調べており，一部は既に前報に述べたがそれと並行して水溶液の粘度をなるたけ保持したまゝ，親油性を得させるためにアルギン酸の有機塩基塩を作り其の効果を調べた。ソーダ石鹼を有機塩基の石鹼に変えると有機溶媒に対する溶解性が増加することよりアルギン酸の塩についても同じ事が言えるのではないかと考えたわけである。

アルギン酸の有機塩基塩としては 1939 年に Ben FREBLE [1] がそのトリエタノールアミン塩を腐敗性のないのを利用してチーズ，肉類等食品の包装に使用する特許をとつている。

II 実験および実験結果

使用したアルギン酸ソーダは c. p. 500 の市販品で水分 11.74 %，灰分 14.75 % のものである。

塩基としてはトリエタノールアミン，ピリジン，アニリン，ヂメチルアニリンをえらび，トリエタノール

1951 年 3 月 16 日受理

* 昭和 25 年 4 月，日本水産学会年会（於東海水研）にて講演発表

アミンだけは市販品をそのまゝ，他は市販品を新らたに蒸溜してたゞちに使用した。

塩の調製にあたつては変性による粘度低下を出来るだけ防ぐために次の様な操作を行つた。すなわちアルギン酸ソーダの 1% 溶液をつくり次にこれに，はげしくかきまぜながら 1N-HCl を加え酸性にすると遊離のアルギン酸が寒天状に析出して来るので濾過して取り出来るだけ速やかに附着している HCl を除くために水洗する。Cl′ イオンの反応がなくなつたら濾紙の間にはさんで大体水をきり，その一部をとつて 1N-NaOH で滴定して大体の酸度を決定する。次にこのものを計算量の 5 倍の塩基とねつて反応させ，アルコールで塩を沈澱させ，沈澱はアルコールで数回洗滌，デシケーターで一旦乾燥させてから更に細末にしソックスレー装置で 48 hr. 連続抽出を行つて痕跡の遊離の塩基を除去する。

製品は黄色又は褐色の無臭の粉末である。又以上の操作により再生したアルギン酸ソーダの粘度がどの位低下するかと言うと第1表からわかるように，比粘度 8.17−4.73=3.44 すなわち，42.11% の低下であつた。

1. pH 比粘度，比界面張力の測定

塩の 0.1% 水溶液を作り，東洋濾紙の pH 試験紙を用いて大よその pH をはかつて，塩水溶液の pH とした。

比粘度は 30°C における粘度を Ostwald の粘度計で測定，同温度における純水の粘度を対照として算出した。

次に比界面張力は軽油に対するもので 0.1% 水溶液を作り，Donnan の滴数計を用いて 25°C における界面張力を測定，水のそれを単位としてあらわした。その結果は第1表に示すとおりである。

Table 1. Natures of 0.1%-aqueous Solutions of various Alginic Acid Salts.

Name of salt	pH	Specific viscosity	Specific surface tension
Sodium salt	5.8	8.17	0.93
Ethanol amine salt	6.4	6.75	0.52
Pyridine salt	5.0	2.60	0.98
Dimethylaniline salt	4.4	1.92	0.78
Aniline salt	4.4	2.54	1.40
Reproduced sodium salt	6.0	4.73	——

以上の結果をみるに弱塩基の場合，比粘度小さく，比界面張力の大きいのは水溶液では完全に加水分解している結果ではないかと考えられる。実際にヂメチルアニリン，アニリン，ピリジンではその程度に差はあるが白く濁り，放置しておくと徐々に白沈を生じて来る。

Table 2. The Relation between the Volume of the Emulsifier of Solution and that of Light oil at Equilibrium.

Name of salt	Ratio, $\frac{V}{V_0}$
Sodium salt	1/1.5
Ethanol amine salt	1/1.2
Pyridine salt	1/1.5
Dimethylaniline salt	1/1.9
Aniline salt	1/1.5
Pure water	1/1.7
Sodium palmitate	1/1.5

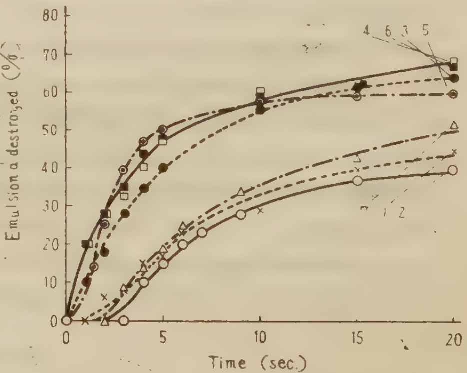


Fig. 1. The Velocity of the Destruction of the Emulsion about 0.1% Salt-solution and Light oil.

1. Sodium salt. 2. Ethanol amine salt. 3. Pyridine salt. 4. Dimethylaniline Salt. 5. Aniline salt. 6. Pure water. 7. Sodium palmitate.

2. 乳濁の安定性

次に之等の 0.1% 水溶液を用い，軽油を生ぜしめた乳濁の安定性を測定した。

乳濁の製造は佐々木氏の振盪泡沫製造法[2]によつた。すなわち，直径 1.5 cm，長さ 15 cm のすりあわせの栓をもつた試験管に軽油 2 cc，水溶液 4 cc をとり 20 cm の振幅で 10 sec. 30 振動させて乳濁をつくり，1 sec. 毎に乳濁の高さを測定し乳濁の持続性を調べた。なお測定値は新らしい水溶液について 5 回行いその平均値をとつた。

その結果を図示すれば第1図の様になる。なお第1図では乳濁の高さの減少を元の高さの % で表わした。

次に試験管を一昼夜放置後，測定した乳濁を平衡に達したものと仮定して，その時の乳濁の高さと水溶液の高さとの比をとれば第2表のとおりである。

第1図によれば試験物質は明らかに2群に分れる。すなわち，誘導期をもつものと誘導期を持たないもので，アルギン酸のエタノールアミン塩，ナトリウム塩，及びパルミチン酸ナトリウムは前者に属し，他は後者に属する。

次に3者を誘導期の長さから比較すればエタノールアミン塩が最も乳化性よく，パルミチン酸ソーダ，ナトリウム塩の順になる。更に乳濁の持続性という点においても第2表からわかるようにエタノールアミン塩は一番優れており，ソーダ塩，パルミチン酸ソーダは同じ程度である。

以上の結果から乳化剤としては著者等の行つた実験ではアルギン酸エタノールアミン塩は良好である。これはパルミチン酸ソーダ溶液は界面活性高きも粘度小さく，又アルギン酸ナトリウムは粘度高きも界面活性著しく悪く，エタノールアミン塩は丁度その中間の値を示すことによると考えられる。

Ⅲ 総　括

1. アルギン酸のエタノールアミン塩，ピリジン塩，アニリン塩，ヂメチルアニリン塩を作り，その 0.1 % 水溶液の界面活性を測定し，かつ軽油との乳濁の安定性をしらべた。

2. 強塩基塩であるエタノールアミン塩溶液の界面活性は原料のアルギン酸ソーダ溶液のそれよりも良く又その溶液と軽油との乳濁もはるかに安定である。

3. アルギン酸のピリジン，ヂメチルアニリン，アニリンの弱塩基塩水溶液の界面活性は原料のアルギン酸ソーダ溶液よりも悪く，かつその溶液と軽油との乳濁も安定でない。これは弱塩基塩は水で完全に加水分解されて遊離の塩基とアルギン酸になるためと考えられる。

おわりにのぞみ本実験中たえず御鞭撻を頂いた恩師梅沢博士並びに故高岡道夫教授に深謝の意を表する次第ある。

文　献

1) Ben PREBLE; U.S.P. 2158485. 1939.

2) 佐々木恒孝: *Bull. Chem. Soc.*, Japan 13, 669, (1938.)

北海道産イシイルカ *Phocaenoides dalli* TRUE の體皮油に就て—I

体皮油の性状及び揮發性脂肪酸に就て

故高岡道夫・辻野 勇
（北海道大学農学部水産化学教室）

Studies on Porpoise Body-Oils—I.

† Michio TAKAOKA and Isami TUZINO

It has never been reported on the chemical nature of porpoise oils (*Phocaenoides dalli* TRUE). We studied on body-oils which were extracted from a porpoise oils body-skin captured in Okhotsk Sea near the north-east coast. of Hokkaido.

We collected the oils from each part of the porpoise skin, observed their physical and chemical properties and compared them with those of the other porpoises and dolphins. By the result of our observation we found that porpoise oils collected from each part of skin were very similler to each other, but very differed from those collected from the head.

For studying the acidic constituent of body-oils we separated them into volatile, solid and liguid fatty acid. The volatile fatty acid is consist of a large part of isovaleric acid and a small part of isobutyric acid. And more ever we sujested that the exsistence of *d*-methyl-ethyl-acetic acid by specific rotation.

イルカ科海獣は哺乳動物の歯鯨亜目に属する水棲動物で，マイルカ，カマイルカ，ヌリボウ，ゴンドウクジラ，シャチ等がイルカ科に属している。北海道網走地方で捕獲されるものはイシイルカ *Phocaenoides dalli* TRUE と称される種類で，腹部に有する白斑によつて他のイルカ科海獣と容易に区別し得る。

イルカ科海獣の油は古くより精密機械油として用いられており，従つてその成分に関する研究も 1817 年に CHEVREUL がイソ吉草酸を検出し，之に海豚酸 (Acide phocenique) なる名称をあたえて以来かなり多くの研究が行われて来たが,[1-7] 詳細にわたる研究は見当らない。単離確認された脂肪酸としては，イソ吉草酸，ラウリン酸，ミリスチン酸，ステアリン酸，パルミチン酸，アラキヂン酸，テトラデセン酸，ゾーマリン酸，オレイン酸等である。

イシイルカ油に就ては従来その報告を全然みないが，当教室に於ては昭和 19 年以来網走産イシイルカ油につき研究を行い，すでに脳油の一般性状その他[8]，減圧蒸溜の結果[9] 等については報告を行つてきた。今回は体皮油につき収量，一般性状及び揮発性脂肪酸等の研究結果を報告する。

尚網走地方に於るイシイルカの捕獲は戦時中が最も盛んであり，昭和 20 年前後は年 3000 頭を超えたが現在は経済的理由からあまり捕獲されていない様である。

1951 年 3 月 22 日受理

実　験　の　部

I. 体皮各部の油の収量及び一般性状

網走に於て陸揚げ直後（捕獲後半日を経過せるもの）のイシイルカの同一個体より，頭皮及び背皮を肉質部より切り離して細断し，Chopper にかけて細砕し流出せる油を分離後，残留せる皮部分に2倍量の水を加え2時間直熱煮取法にて更に採油した。その結果は第1表に示す如き収量であつた。

Table 1. Yield of skin oils.

	Head skin oil %	Dorsal skin %
Oil by expressing	32	29
Oil by boiling with water	11	6
Total	43	35

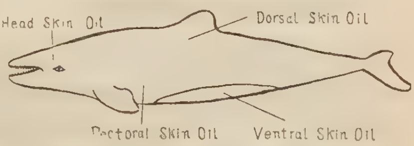


Fig. 1.

尚イシイルカの体皮全部を用いて採油すると平均収量は 35 % であり，脳油に於ては以前にも報告した如く煮取法では 57 %，水蒸気法では 65 % である。

次に同一個体の第1図に示す如き位置の体皮より夫々体皮油を採集し，その一般性状を測定した。体皮各油と脳油を比較した結果は第2表に示す通りである。

Table 2. Properties of porpoise oil.

	Body skin oil				Head oil
	Head skin oil	Dorsal skin oil	Rectoral skin oil	Ventral skin oil	
Colour	yellow 1.0 red 0.1	yellow 0.2	yellow 0.3	yellow 0.3	yellow 1.0
S.G. d_4^{15}	0.9348	0.9344	0.9372	0.9330	0.9406
A.V.	11.3	1.8	1.4	0.7	11.3
S.V.	259.5	232.1	241.1	248.0	305.0
I.V.	71.0	88.9	86.3	76.6	35.5
Unsap. M	2.97	—	—	—	1.88

〔Note〕 S.G.=Specific gravity, A.V.=Acid value, S.V.=Saponification value, I.V.=Iodine value, Unsap.M.=Unsaponifiable matter, Colour was measured by rovibond tintometer.

Table 3.

	Phocaenoides dalli	*Delphinus delphis*	*Lagenorhynchus obliquidens*	*Neophocaena phocaenoides*	*Phocaena phocana*
S.G. d_4^{15}	0.9348	0.9393	0.9289	0.9376	0.9307
A.V.	11.3	3.0	0.6	1.2	0.9
S.V.	259.5	251.0	233.9	268.4	246.0
I.V.	71.5	82.6	92.2	76.2	85.3
Unsap.M.	2.97	3.84	1.90	1.67	3.19

従来他のイルカ科海獣に於ては脳油と体皮油とでは著しい相違のあることが知られていたが，イシイルカ油に於ても第2表に見られる如く著しい差が認められる。即ち体皮油は脳油にくらべ比重及び鹼化価が共に低く，沃素価は著しく大きくなつている。又体皮油は各部分とも相互に非常によく似た性状を示している。第2表中で頭皮油及び脳油は煮取によつたもので，他はすべて Chopper に依り採油したものであつて，頭皮油及び脳油の酸価と色調の高いのは煮取に依るものと考えられる。

他のイルカ科海獣油と比較のため，中戸川等[3]の測定したものと著者等の測定した頭皮油の性状を記すと，第3表に示す如く近似したものが認められる。

Ⅱ 揮発性脂肪酸の分離及び確認

イルカ科海獣油は独特の臭気を有し，之は主として油中に大量に存在する熱湯に可溶な揮発性脂肪酸，即ちイソ吉草酸に依るものである事は André[10]，辻本[1]，外山[4]等によつて確認されている。

著者等はイシイルカ体皮油中の揮発性脂肪酸を以下に記す如く分離，検索し，イソ吉草酸と同時に従来イルカ科海獣油中に見出されていなかつたイソ酪酸を p-Bromophenacyl ester として確認し，又イソ吉草酸はメチル・エチル醋酸を含むことを旋光度の測定より推定した。

(1) 試 料

イシイルカ体皮を合一し Chopper にて採油したもので，次の如き性状を有する。

Acid value	2.1
Saponification value	244.6
Iodine value	80.3

(2) 体皮油中の揮発酸の定量

体皮油を酒精加里にて鹼化し，酒精を溜去後硫酸にて遊離酸とし水蒸気蒸溜を行い，溜出液 100 cc. ずつを集め浮上せる微量の不溶酸を濾別し，濾液は $\frac{N}{10}$KOH で滴定し，滴定値が一定となる迄蒸溜を行つた。滴定に要した KOH の量よりイソ吉草酸 ($C_5H_{10}O_2$) として算出した。滴定値及び算出結果は第2図及び第4表に示す通りで，イシイルカ体皮油中の揮発性水溶脂肪酸は 11.6 % である。

Table 4.

	KOH g.	$C_5H_{10}O_2$ g.	$C_5H_{10}O_2$ %
Ⅰ 12.0875 g.	0.7760	1.4132	11.7
Ⅱ 12.1180 g.	0.7643	1.3922	11.5
Mean			11.6

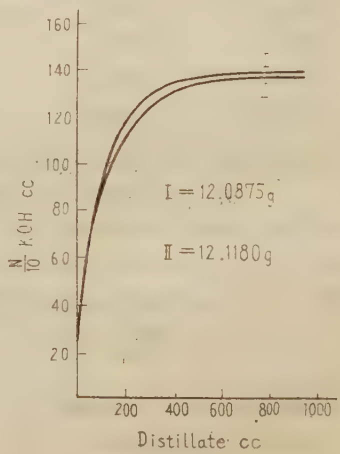


Fig. 2.

(3) 揮発性脂肪酸の確認

体皮油 1 kg を常法により鹼化し，硫酸にて遊離酸として水蒸気蒸溜を行い溜出液 20 l を得た。溜出液の表面に少量の黄色の不溶性脂肪酸が浮上しているので濾過し，水溶性酸と不溶性酸に分けた。

a) 水溶性酸

濾液は N-NaOH にて中和すると 1125.5cc. (NaOH として 45.0 g.) を要した。之を減圧で 150 cc. に濃縮し，硫酸で分解後エーテルで抽出し 112 g. の水溶性脂肪酸を得た。体皮油よりの収量 11.2 %。

ここに得られた水溶酸はブロームを吸収しないので不飽和酸は存在しない。

この酸 10 g. を第5表に示す如く分溜した。

Tbale 5. Distillation of water soluble fatty acid.

	Boiling point	Neutralization value	yield (g.)
1	~40°/26 mm.	—	3
2	40~74°/25 mm.	603	11
3	74~78°/24 mm.	572	13
4	78~84°/24 mm.	542	70
5	Residue	—	10

イソ吉草酸　第5表中の第4溜分 78~84°/24 mm. は再溜すると大部分 78~80.5°/18 mm. で溜出し，その中和価は 555(C_5酸の中和価 550) でありイソ吉草酸の存在が予想される。依つてこの溜分 0.98 g.，Na_2CO_3 0.40 g.，p-Bromo phenacyl bromide 2.8 g. を 65 %アルコール中で反応させ，反応物をアルコールより数回再結晶すると M・P 68.5~69° の盤状の p-Bromo phenacyl ester を得る。イソ吉草酸の p-bromo phenacyl ester M・P 68~68.5° と混融し融点の降下を見ない。エステルの分析値は下の如し。

試　料	CO_2	H_2O	C %	H %
2.810 mg.	5.380 mg.	1.500 mg.	52.22	5.97
	$C_5H_9O_2 \cdot C_8H_6OBr$ として		51.99	5.03

イソ酪酸　第5表の第2溜分 40~74°/25 mm. はその中和価が 603 なることゝ，p-Bromo phenacyl ester を作ると針状と盤状の2つの結晶が得られることより，イソ吉草酸とそれより低級酸との混合物と考えられる。依つてこの溜分 9.5 g. を常圧で蒸溜し 160° 迄の溜分 (主として 157~160°) 3.6 g. を得た。この部分を上記と同様に p-Bromo phenacyl ester とし，アルコールより再結晶すると M・P 74.5~75.5° の針状結晶が得られた。イソブタノールの酸化により得たイソ酪酸の p-Bromo phenacyl ester M・P 76.5~77° と混融し融点の降下を見ない。エステルの分析値は下の如し。

試　料	CO_2	H_2O	C %	H %
3.755 mg.	6.965 mg.	1.830 mg.	50.59	5.45
	$C_4H_7O_2 \cdot C_8H_6OBr$ として		50.34	4.58

メチル・エチル酷酸　天然産のイソ吉草酸は通常多少なりともメチル・エチル醋酸を伴うものとされているが，イソ吉草酸を確認した第5表の第4溜分 78~84°/24 mm. につき旋光度を測定した。

$$[\alpha]_D = +9.9 \qquad (\alpha = +9.3 \quad l. = 1 \quad d_4^{12} = 0.9370)$$

故に右旋性メチル・エチル醋酸が混在するものと推定される。

尚 DYER 法[11] により揮発性脂肪酸の水蒸気蒸溜の滴定曲線を求めると，明に C_5 酸よりも高級脂肪酸の存在が予想され，之は第5表中の残渣にあるものと考えられるが今回は追求しなかつた。

b）不水溶酸

水溶性酸を濾過せる時濾紙上に残つた不溶酸はエーテルで抽出し 4.3 g. を得た。この部分は室温で大部分固化し，又ブロームをわずかに脱色し，中和価は 210 である。恐らく微量の不飽和酸を含有する C_{16}~C_{18} の飽和酸を主体とするものと考えられる。

この部分の確認は不揮発性酸の成分と共に第2報に於て報告する予定である。

総　　括

1. 北海道網走地方産イシイルカの体皮油に就き収量及び性状を測定した。脳油と体皮油とでは性状が非常に異るが，体皮各部の油は相互によく似ており，又他のイルカ科海獣油とも似ている。体皮油の平均収量は 35 % である。
2. 体皮油中の揮発性水溶酸はイソ吉草酸として 11.6 % である。
3. 揮発性水溶酸は大量のイソ吉草酸と少量のイソ酪酸より成る事を p-Bromo phenacyl ester として

確認し，又メチル・エチル醋酸の存在も推定した。

4. 揮発性不溶酸は C_{16}～C_{18} の間の飽和酸を主体とするものと思われる。

元素分析は武田薬品工業株式会社研究所に御願したもので，ここに感謝の意を表す。

又本研究の一部は文部省科学研究費に依つたものである。

文　　献

1) 辻本滿丸：海産動物油，(大 7).
2) 〃　：東工試，**18** 回，2 号，(大 12).
3) 中戸川，小林：工化，**25**. 157. (大 11).
4) 外山修之：東工試. **27** 回，2 号. (昭 7).
5) J. Lewkowitsch : "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes". 6th. Ed. Vol. Ⅱ. p. 483.
6) Gill and Tucker : "Oil and Fat Industries", 101. (1930).
7) H. K. Dean : "Utilization of Fats", 106. (1938).
8) 高岡，石原，浜崎：農化. **21**,27 (昭 21).
9) 高岡，五十嵐，後藤：農化. 昭 23 年会.
10) E. André : *Bull. soc. chim.* **35**, 857 (1924).
11) D. C. Dyer : *J. Biol. Chem.* **28**, 445 (1917).

◇

雑　録　(その一)

投稿用原稿用紙について

18巻1号所載の投稿規に見られる通り，今後会誌に投稿される原稿はすべて本会所定の専用原稿用紙に書いていたゞくこととなりました。原稿用紙は次の通り実費でお分け致しますから，必要の向は**代金をそえて本会又は支部に**御請求下さい。

1 冊 (50枚)　　**100 円**　　(送料を含む)

尚　この用紙 12 枚で，一篇の所定制限頁数 (4 頁，表題．英文抄録を除き，図表の占める面積を含め約 7000 字) に相当します。

下関漁港のプランクトンの研究*—I
橈脚類 *Eurytemora pacifica* SATOに就て

千 葉 卓 夫
（水産講習所，下関）

Untersuchungen über das Plankton im Hafen von Shimonoseki-I. Über die Copepoden "*Eurytemora pacifica* SATO"

Takuo CHIBA

Über das Männchen von *Eurytemora pacifica* SATO ist nur von SATO in Hokkaido im Jahre 1931 veröffentlicht worden. Diese Spezies wird in Japan nur selten gefunden, und besonders über ihr Weibchen ist es bisher noch nicht schriftlich veröffentlicht. Es ist sehr leicht zu unterscheiden das Weibchen vom Männchen, da die beiden erstens in der Körperlange, zweitens in der ersten Antenne, drittens im fünften Fusse ganz vershieden sind. Das Weibchen kennzeichnet sich charakteristisch durch seine letzte Brust, die scheint, als sei der flügelformige Fortsatz. Vergriffen mit den umliegenden Meeren, sind die Wasserqualität und die Plankton im Hafen von Shimonoseki ganz verschieden : z. b. im allgemein enthält das Wasser nur wenig O_2, d. h. 1.35～3.70 cc. /L.,im gegenteil viele organische Stoffe und der pH wert in der Oberfläche zeigt etwa 7.9～8.2. Diese eigenartiges Meerwasser hat auch einen grossen Einfluse auf die Planktons in diesem Hafen.

I 緒　　言

本邦に於ては橈脚類 *Eurytemora* 属に就ての記載は少なく，寒流性の *E. herdmani* に関しては北海道東海岸より，淡水産の *E. affenis* は北海道の石狩川，床潭泥沼，根室温根湯等から報告されている。*E. pacifica* SATO の雄に就ては佐藤（1931）に依り北海道東海岸より報告されたが該種の雌に就ての記載は筆者の未だ見ざるところである。筆者は下関漁港のプランクトンに就いて 1950 年 4 月以来研究中であるが，先ずこゝでは *E. pacifica* SATO に就て掲げることにした。本文を草するに当り本研究調査，其の他に援助を賜つた本所の鶴田，久本の両氏に厚く感謝の意を表す。

II 海　　況

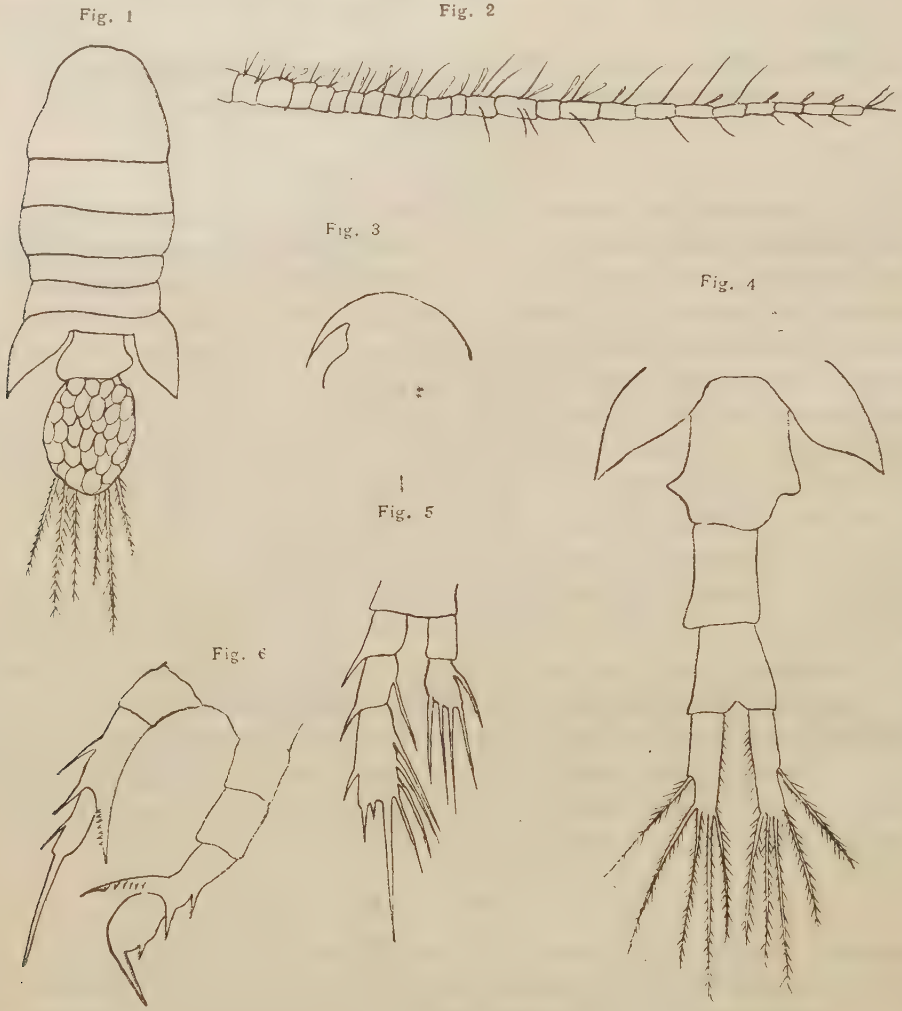
下関漁港は深い湾入をして一方は日本海に，一方は狭い水門を通じて瀬戸内海に開いている。漁港は深く屈曲する為めに海水の循環悪しく，為めに他の隣接海区のプランクトン組成とは甚だしく趣を異にし，漁港のプランクトンは特異性を有している。漁港内の表層面の pH は 7.9～8.2，Cl 含有量は変化少なく 17.8～18.2 g/L で一般に高鹹度を呈し，酸素の含有量は一般に少なく時期に依り大きく変化し 9 月 3.7 cc/L，10 月は最低量 2.1～1.35 cc/L，11 月は稍増加の傾向を示し 1.75～2.59 cc/L，1 月 3.08～3.57 cc/L を測定した。有機物の量も亦多い。これらに就いては次の機会に発表の予定であるが，漁港に近接する工場排

1951 年 3 月 7 日受理 * 第二水産講習所研究業績第 41 号

水及び投入される汚物等の腐蝕に依り之が生物特にプランクトンに与える影響はけだし甚大なものがある。

Ⅲ 記　　　載

（♀）体長 1.65～1.80 mm で最後の胸部は側方に大なる翼状突起をなして相称的に突出している。(Fig. 1) 吻は 2 個あり吻絲となる（Fig. 3）第一触角は左右相称，25 節よりなり略前体部の長さに等しく，比較的長い触枝の外に棹棒様小突起がある。(Fig. 2) 後体部は三節し，叉肢は左右相称，内方に多くの刺毛を有す。叉肢の長さは巾の約 5 倍肛節の長さに略ゝ等し。(Fig. 4) 生殖節は側方に 稍膨出し左右不規則形をなし，卵



Eurytemora pacifica SATO

♀

Fig. 1 Dorsalansicht ×50 **Fig. 2** Erste Antenne ×130

Fig. 3 Seitenansicht der kopfes ×50 **Fig. 4** Hinterteil des Körpers ×150

Fig. 5 Rechte Schwimmen Fuss ×150

Fig. 6 Ventralansicht von den paarige 5 ten Füssen ×150

囊は1個である。

第1～4脚の游泳肢は左右相称，外葉は3節よりなり，外葉第3節は他の二節より長く，尖端に大小三個の棘を有す。內葉は二節よりなり，その長さは外葉 1.2 節さに等し。(Fig.5)

第5脚の右脚は內葉面上に多くの小突起を有し，外葉は長く外縁に1個の小棘と尖端に長い1個の棘を有し，その長さは外葉の 2.5 倍である。左脚は右脚と同様內葉面に多くの小突起を有し，外葉は膨大して尖端の棘は左脚のそれより遙かに短く約 1/3 で且外方に屈曲する。(Fig.6)

(♂) 雄に就いては小久保，佐藤に依り記載されたが猶補足すれば次の通りである。体長は雌よりやゝ小形で体長 1.32～1.45 mm で最後の胸節は雌の如く側方に突出することなくやゝ丸味を呈す (Fig.2)。後体部は五節し，叉肢は左右相称生殖節も膨出することなし。(Fig.2) 第1触角は右方のものは生殖化し 14 節よりの5節は他節に比し長さ及び巾共に大である。第1触角の多くは 21～23 節で尖端の節は愈合して常に

Fig. 1

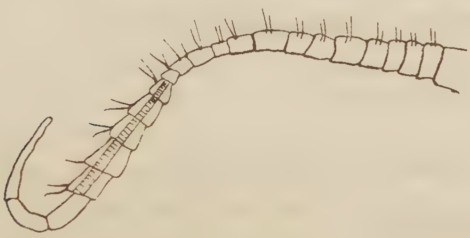


Fig. 2

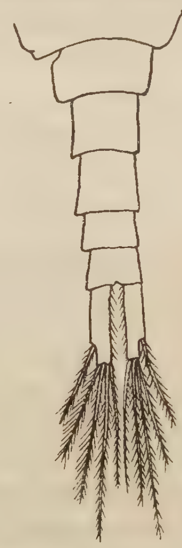


Fig. 3



Fig. 4



Eurytemora pacifica SATO

♂

Fig. 1 Rechte 1ste Antenne ×100 **Fig. 2** Hinterteil des körpers ×100

Fig. 3 Ventralansicht von den paarigen 5 ten Füpen ×150

Fig. 4 Seitenansicht vom rechten 5 ten Fuss ×100

25 節以下である。(Fig. 1) 左方の触角は 25 節よりなる。

第五節は左右不対線第2第3節は延長し末節は鉤状となる。(Fig. 3) 左脚第2節は肥大し略三角形をなし，第3節は第2節より長く，第4節は延長し末端は略三角形をなし，末端は特に突起する。(Fig. 4)

Ⅳ

本種の雌の出現するは冬期特に2月に多く，抱卵している多くの個体の見られるのもこの時期である。春期には普通に出現し夏期には稍減小し秋期には再び増加の傾向を示す。

雄は殆んど周年見られるが特に5月及び 1,2 月に多く出現する。

文　献

1) 元 田 茂 (1950)："北海道湖沼誌"，水産孵化場試験報告，**5**,(1).
2) 羽田良禾 (1936)："泥炭池沼の研究 I 床潭に於ける泥炭地池沼" 陸水雑，**6**,(4),143～151.
3) 羽田良禾 (1937)："泥炭地池沼の研究，I 床潭に於ける泥炭地池沼 (後篇)" 陸水雑，**7**, (1),13～30.
4) 小久保清治 (1949)："浮游生物分類学"，181～182.
5) 朝比奈英三 (1943)："石狩川とその底棲動物"，陸水雑，**12** (4)，154～163

雑　録 (その二)

○受　理 (〔 〕内は経由した編集顧問の名)

受理番号	期日	著　者	表　題
220	1952～7～7	Takuo Chiba	Destribution of the plankton in the East China Sea and Yellow Sea. 7. Description of the male of pelagic Copepoda, *Acartia bamota*, Mori. 〔松井〕
	(以上19巻5号，昭和28年8月頃掲載予定)		
221	〃～7～11	志水 寛，清水 亘	水産動物肉に関する研究 14. 魚肉蛋白の変性に及ぼす中性塩類の影響 〔清水〕
222	(受理後取消し)		
223	〃～7～23	山本 允，曾根原正典	pH価による魚介類の鮮度制定 〔森〕
224	〃～7～28	安藤芳明	海藻類の精油に関する研究-Ⅱ. 各種海藻類の精油含有量について 〔時田〕
225	〃～7～28	〃	〃 -Ⅲ. アミヂグサ油の成分 〔小幡〕
	(以上19巻6号，昭和28年9月頃掲載予定)		
308	〃～7～17	川田三郎，吉牟田長生他	魚群探知機による湖沼水深測量 〔高山〕
309	〃～7～18	相良順一郎	ヒメアサリとアサリの差異について 〔川名〕
310	〃～7～26	右田正男，岡田 稔	魚肉の坐りについて-Ⅰ. 坐りに対する無機塩類の影響 〔右田〕
	(以上印刷費著者負担，速報扱)		

5・ニトロ・2・フルフラルデヒド・セミカルバゾンを消費する細菌に就て*

天野慶之
（東海区水産研究所）

Action of *Pseudomonas fluorescens* upon 5-Nitro-2-Furfuraldehyde Semicarbazone

Keishi Amano

It was already pointed out by some workers that bacteriostatic action of nitrofurazone is little effective to check growth of *Pseudomonas fluorescens* and *Micrococci* so that these organisms are sometimes capable to grow even in the presence of 1:5000 nitrofurazone. Why nitrofurazone fails to prevent growth of the bacteria was the first concern of the writer in carrying out the experiments of which results are presented here.

In peptone medium containing both nitrofurazone and sodium nitrite, *Pseudomonas fluorescens* attacks nitro group of the chemicals through lag and logarithmic phase of the growth. It was also disclosed in another experiment that when *Pseudomonas fluorescens* causes reduction of nitrofurazone, the nitro group is first separated from the furan ring. Then the nitro group thus set free undergoes reduction.

Hydroxylamine was demonstrated in peptone media containing nitrofurazone and a small amount of acetone as a probable intermediate product of this reduction.

ニトロフラゾン系の化合物を鮮魚或は加工水産食品の短期保蔵に施用して有効であるとする報告[1~3]が多い。ところが，相磯らの研究[4]によると，0.5％ペプトン Czapek 培地（pH 7.0）中で *Pseudomonas* はその 1/2500, *Micrococcus* は 1/5000 の濃度で発育可能であることを述べている。ニトロフラゾン（5・ニトロ・2フルフラルデヒド・セミカルバゾンを略称する）は 2500 倍の水に辛じて溶けるのであるからこれらの細菌が本薬剤の最大溶解量に於ても増殖する事実は，単に発育を抑制され難いという事だけはなくして，寧ろニトロフラゾンを逆に消費していることが推定される。この点は既に，Cramer[5] が coagulase 陽性の *Staphylococcus aureus* を使つて，フラシン（ニトロフラゾン米国商品名）の 1/100,000 の濃度で 24 時間以内に初めの 14％ にまで減量することを認め，該細菌がフラシンのニトロ基を侵すものである事を証明している。

Pseudomonas も *Micrococcus* も共に鮮魚介類その他に普遍的に存在する細菌であるし，特にニトロフラゾンを殺菌氷に含有せしめて使用する場合などは，これら細菌の増殖に伴う静菌効果の減殺も無視出来ないであろう。著者は上記2種の細菌を使用して，Cramer が明かにした事実に追加して，ニトロ基が還元を受け，ヒドロキシルアミン形成を行うことを認め得たので，その実験結果を報告する。

1952 年 7 月 4 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 75 号（印刷費負担）
* 1951 年 11 月 6 日，日本水産学会九州支部大会にて講演

実　験　方　法

培地　1%ペプトン水（Witte ペプトン使用）を作製，これに 20 mg% の割合に 5・ニトロ・2・フルフラルデヒド・セミカルバゾン（商品名フラスキン，上野製薬製）を溶解せしめ，無機塩等は添加しない。即ちペプトン 10 g を 100 cc の蒸溜水に完全に溶解せしめ，別に 200 mg のニトロフラゾンを秤取，800 cc の水を加え，水蒸気中で加熱溶解せしめ，不溶分のある場合はこれを濾別除去して，前記のペプトン水と合し，pH 7.0 に調節，全液を 1 l として，加熱濾過して，その 10.0 cc 宛を試験管に分注，加熱滅菌後使用した。亜硝酸ソーダ含有培地の場合は，所要量を pH 調節前に，ペプトン水に投入溶解せしめ，前記同様に調製した。

使用菌株　*Pseudomonas fluorescens*（腐敗研分離菌株）と *Micrococcus sp.*（著者分離菌株）[7] であるが，後者は発育能力が退化していたので，実験の途中，これを除いた。

ニトロフラゾン定量法　培養液 10.0 cc に 10% 塩酸を滴下して，リトマス紙に対し酸性とする。(0.1cc を要する)。これを分液濾斗に移し，醋酸エチル 5 cc 宛を加えて充分振盪，抽出を行い，この操作を 3 回反覆し後，醋酸エチルを合し，これを 1 回少量の水で洗い，醋酸エチル部を蒸発皿に移し，水浴上で蒸発乾燥せしめる。残留物に 0.1 N 苛性ソーダ 5 cc を加えて溶解させ，次にアセトン 5 cc を添加する。その際，現れる赤褐色の呈色を，苛性ソーダ・アセトン混合液 10.0 cc 中ニトロフラゾン 1 mg を含有する標準液と，デュボスク比色計を用いて比色定量する。

亜硝酸定量法　培養液 10.0 cc を遠心して，溷濁物を除き，上澄液に直接 Griess-Romijin 粉末試薬を少量加えて発色せしめ，同じ培養液 10.0 cc 中亜硝酸ソーダ 0.5 mg を含有する標準液の呈色と比色定量を行う。

細菌の発育程度　細菌の発育程度は，光電比濁計を使用し，液層 2.0 cm のセル中に培養液を容れて測定した。

細菌の接種　中性寒天斜面に 30°C 48 時間培養の菌苔を滅菌蒸溜水に浮游せしめ，3 mm の白金耳に一白金耳を接種し，その量が 10万前後になるようにした。接種後の培地は 30°C で培養する。

実　験　結　果

1. *Pseudomonas fluorescens* 及び *Micrococcus sp.* によるニトロフラゾンの消費

第1表はその結果であつて，*Ps. fluorescens* 及び，*Mic. sp* ともに，その増殖に伴つて，ニトロフラゾンの減量する事実が認められる。但し，その減量の速さは，Cramer[6] が *Staph. aureus* に就て得た結果よりはるかに遅い。その理由は，Cramer は 10 万分の 1 の濃度で実験を行つているに反し，著者の場合は

Table 1. Changes in concentration of nitrofurazone during growth of two organisms. (Initial concentration of nitrofurazone=1:5000)

Strains used	*Pseudomonas fluorescens*		*Micrococcus sp.*	
Hours after inoculation	Residual nitrofurazone %	Bacterial growth $\log\frac{I_0}{I}$	Residual nitrofurazone %	Bacterial growth $\log\frac{I_0}{I}$
0	100	0	100	0
47	99	0.47	100	0.03
95	26	0.70	——	——
118	15	0.88	90	0.05
141	9	0.74	84	0.29

N. B. Bacterial growth is determined by nephelometric method.

充分高濃度であるために，かなり抑制的にはたらいていることと，第2には菌株の活性の相違に基くものと考えられる。

2. *Pseudomonas fluorescens* 及び *Micrococcus sp.* による亜硝酸の消費.

Ps. fluorescens が硝酸塩の還元を行つて，これを亜硝酸からアムモニアに変化せしめることは既に知られているが，ニトロフラゾンを消費する場合も，そのニトロ基を還元するであろう事は想像に難くない。そこで使用菌株に就て，亜硝酸消費の有無を検するための実験を行い第2表に示すような成績を得た。但し *Mic. sp.* は分離当初に比較して，著しく発育が不良であるので以後の実験から除くこととした。この実験例に於ても，40 時間以上を経て始めて亜硝酸の減量を示しているのは，その濃度に基く影響と考える。

Table 2. Changes in concentration of sodium nitrite during growth of two organisms
(Initial concentration of the nitrite=1:5000)

Strains used	*Pseudomonas fluorescens*		*Micrococcus sp.*	
Hours after inoculation	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log\frac{I_0}{I}$	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log\frac{I_0}{I}$
0	100	0	100	0
24	100	0	100	0
43	94	0.43	100	0.04
48	76	0.47	83	0.10
67	69	0.73	90	0.15
72	69	0.61	90	0.50
95	54	0.98	76	0.33
114	51	0.99	87	0.27

N. B. Bacterial growth is determined by nephelometric method.

Table 3. Changes in concentrations of nitrofurazone and sodium nitrite during growth of *Pseudomonas flucrescens* when the two compounds are mixed in the same medium. (Initial concentration of nitrofurazone is 1 mg. and sodium nitrite is 0.35 mg. in 10cc. of peptone water)

Hours after inoculation	Residual nitrofurazone %	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log\frac{I_0}{I}$	pH value of media
0	100	100	0	——
24	100	100	0.06	7.15
48	100	98	0.26	7.22
71	83	90	0.45	7.55
95	69	88	0.46	——
120	35	94	0.34	7.72
215	18	40	0.55	——

3. ニトロフラゾン，亜硝酸ソーダ共存の場合の *Pseudomonas fluorescens* によるニトロ基の消費

次に，同一培地中にニトロフラゾンと亜硝酸ソーダとを共存させた場合，どのニトロ基が優先的に利用されるかをしらべた。各々の分子中のニトロ基含有量を考慮に入れて，10cc のペプトン水中，ニトロフラゾン 1mg，亜硝酸ソーダ 0.35mg を含有する如く培地の調製を行つた。

第3表に結果の1例を掲げたが，ニトロフラゾンの減量が亜硝酸ソーダのそれよりも大きい事実が認められ，215 時間（約7日後）でニトロフラゾンが初めの 1/5 量に減じたところで，急激に亜硝酸ソーダが減り，見掛け上，ニトロフラゾンの消費が先行するように見える。アムモニアの定量を行つていないので，pH が漸次アルカリ域に傾くのが，$NO_2 \rightarrow NH_3$ によるか，又はペプトン中の $R \cdot NH_2COOH \rightarrow NH_3$ 生産によるか明かでない。ニトロフラゾンのニトロ基が直ちに還元を受けてアムモニアになるか，又は遊離の亜硝酸基として暫く液中に存在し，漸次これがアムモニアに還元されるかは断定出来ないにしても，ニトロフラゾンの消費が先行することだけは確実である。

4. *Pseudomonas fluorescens* によるニトロフラゾン中ニトロ基よりヒドロキシルアミンの生成

亜硝酸塩還元の場合に認められるように，*Ps. fluorescens* がニトロフラゾンを利用する際，アムモニアへの還元経過中，ヒドロキシルアミンを中間的に経由することも考慮される。従つて，ヒドロキシルアミンの検出によつて，アムモニアへの還元能力を適確に証明し得る事にもなる。著者は以下の如き方法[8]を用いてヒドロキシルアミン生成の有無をしらべた。

即ち，ペプトン（Witte）4g，ニトロフラゾン 10mg，水 200cc より成る培地を作成，これにアセトン 0.2cc（培地 1l につき 1cc の意味）を滅菌ピペットで加えたのち，*Ps. fluorescens* 48 時間培養の菌懸濁液を接種，25°C に培養した。検出方法として，10 日間培養後，全液に炭酸石灰 2g を加えて，これを水蒸気蒸溜にかけ，N/10 塩酸 10cc で溜受，溜出液が 100cc に達するに及んで止め，溜出液を煮沸してのち，塩酸を N/10 醋酸ソーダで中和，次で之を N/10 沃度 0.1～0.5cc を加えて酸化し，過剰の沃度は N/100 N チオ硫酸ソーダで正確に除き，その液について，Griess-Romijin 試薬で亜硝酸の呈色反応を試みた。この操作で，培養中生成せられたヒドロキシルアミンは予め存在するアセトンに捕捉され，アセトキシムとなり，塩酸々性で煮沸されて再びヒドロキシルアミンとなり，沃度で酸化を受けて亜硝酸とせられたのち検出される。

実験結果を第4表に示す。

Table 4. Production of hydroxylamine from nitrofurazone by *Pseudomonas fluorescens*. (Initial concentration of nitrofurazone is 10mg. in 200cc. of peptone water)

	NO_2 formed mg. / 100cc.	NH_2OH formed* mg. / 100 cc.	Nitrofurazone remaining mg. / 100 cc.
Control No injection	None	None	5.0
Pseudomonas fluorescens injected Aceton not addod	0.09	0.003	2.8
Pseudomonas fluorescens injected Aceton added	0.10	0.22	2.6

* Figures are expressed as NO_2.

この結果によつて *Ps. fluorescens* がニトロフラゾン分子中のニトロ基を還元することは確実であつて，これがヒドロキシルアミンを経てアムモニアに移行するものと考えられる。ヒドロキシルアミンが，この経路の中間性であることは，アセトン添加培地に於けるヒドロキシルアミンが，アセトン無添加区に比して多量であることから推定出来る。玆で注目されることは，ニトロフラゾン含有ペプトン培地に *Ps. fluorescens* を接種すると遊離の亜硝酸を生ずることである。無接種区には，これを検出できないのであるから，

培地の作製条件によつて生じたものではなく，細菌の発育過程に於てニトロフラゾンから離脱されたものと考える外はない。従つて，*Ps. fluorescens* の増殖の際，ニトロフラゾンよりのニトロ基の離脱量と，培地中の亜硝酸の還元量とが釣合つている場合は第3表の結果のように，見かけ上，ニトロフラゾンのニトロ基が専ら当初に消費されるように見えることも起り得るであろう。又，第4表に於て，アセトン無添加区のニトロフラゾン残存量が，同添加区と大差ないのに，ヒドロキシルアミン生成量に大差があるのは，その量だけはアムモニアに移行したものと考える。

考　　察

魚体に付着している，ありふれた腐敗細菌である *Ps. fluorescens* がニトロフラゾンを分解する事実は，この薬剤を主とする殺菌氷の使用に当つて，考慮されてよいであろう。又，フラン核へのニトロ基の導入位置によつて，その静菌効果が *Ps. fluorescens* に対しても有効であるような成績が得られるとすれば，興味深いが，フラン誘導体の場合，4-位置をニトロ化する事[9] は困難のようである。チオフエンやピロール核の場合は 4-位置のニトロ化は可能[9] であるが，本細菌への効果は知られていないようである。いずれにしても，ニトロ基の入つていないフランその他の誘導体には静菌力を欠いているのであるから，ニトロ基を利用する細菌には効果が薄いのは当然である。

塩蔵肉に加えられる硝酸塩が還元を受け，亜硝酸からヒドロキシルアミンを生ずる例[10] は知られて居りその際ヒドロキシルアミンが細菌カタラーゼを不活性化して，嫌気性細菌の発育を阻止すると云われて居るが，この外，通性嫌気性細菌[11] や *Clostridium*[12] によつても本アミンが形成される場合もある。しかし，ニトロフラゾンの如き有機化合物中のニトロ基から生成検出された例は少いと考える。その生成過程の詳細は充分明かではないが，ニトロフラゾン中のニトロ基が一部遊離の亜硝酸に移行することは事実であるから，ニトロフラゾンのニトロ基の還元が，CRAMER[5] の仮称するように "furacin reductase" によつて単純に行われるのではなく，それ以前にフラン核から離脱される経過が存在するようにも推察される。ニトロフラゾン含有氷で保蔵された魚艙内で，魚の血液が極めて鮮かな紅色を保持しているのは，恐らく生成した亜硝酸の効果によるものと思われる。

ASNIS[13] らに依れば，ニトロフラゾンの静菌力は主として，細菌の脱水素酵素への阻害に基くもので，エステラーゼ，プロテアーゼ，カタラーゼ，トランスアミナーゼ，アミノ酸脱炭酸酵素，チトクローム酸化酵素等は影響を受けぬものとしているが，*Ps. fluorescens* のニトロフラゾンに対する特異性も，その酵素系との関連に於てしらべる事も一方法であると考える。

摘　　要

1. *Pseudomonas fluorescens* が 5・ニトロ・2・フルフラルデヒドセミカルバゾンを，そのニトロ基に於て還元する事実を認めた。

2. 該ニトロ基は還元によつてアムモニアに移行し，中間体としてヒドロキシルアミンを経由する。

3. *Pseudomonas fluorescens* が高濃度のニトロフラゾンを含む培地中で，発育可能である理由は上述のニトロ基還元能力が極めて活性であるためであろう。

本研究について，御懇切な御教示を賜つた石田博士並に文献について御配慮を賜つた富山博士に感謝の意を表す。

文　　献

1) 鉄本総吾外：日本水産学会講演，1950 年 4 月，同年 11 月，1951 年，5 月，同年 11 月.

2) 照井堯造外4名：生産と技術，3，1，31〜35，1951.
3) 山田紀作外2名："薬品氷による底曳漁獲物の鮮度保持に関する研究報告"，西海区水産研究所利用部 1951.
4) 相磯和嘉外 12 名：千葉大学腐敗研究所報告 第3巻，1〜48，1950.
5) D.L. Cramer and M.C. Dodd, *J. Bact.*, **51**, 293, 1945.
6) D.L. Cramer, *J. Bact.*, **54**, 119, 1947.
7) 天野慶之・佐藤健：日水産，**15**，365，1949.
8) 右田正男・飯田忠夫： 細菌に依る遊離窒素利用研究報告（農林省）第5号，1—28，1934.
9) D.C. Ward, and M.C., Dodd, *J. Bact.*, **56**, 649, 1948.
10) J.B. Jensen, "Microbiology of Meat", Garrard Press, Champaign, 1—152, 1942.
11) G.A. Lindsey and C.M., Rhines, *J. Bact.*, **24**, 489, 1932.
12) D.D. Woods, *Biochem. J.*, **32**, 2000, 1938.
13) R.E. Asnis and J.S. Gots, *Arch. Biochem.*, **30**, 25 and 35, 1951.

雑　　録　（その三）

日本水産学会新着圖書案内 No. 2

◇ Annual Report 1951, International Pacific Salmon Fisheries Commision, 1952,（カナダ）.
◇ Archivum Societatia Zoologicae Fennicae Botanicae "Vanamo", vi, no. 2, 1952,（フィンランド）.
◇ Brief on the Fishery Wealth of British Columbia, By J. L. Heart, F. Neeve and D. B. Quayle, 1949.
◇ Bulletin of the International Institute of Refrigeration, xxxii, no. 2, 1952,（パリー）.
◇ F.A.O. Catalogue of Publications, 1945-1951,（ローマ）.
◇ Fish Bull., no. 85, State of California, Dept. Fish and Game, 1952.
◇ Fishing Industry Research Institute, Cape Town; Fourth Annual Report of the Director, (for April 1, 1950—March, 1951).
◇ 〃 〃 〃 〃, Progress Report no. 13, March, 1951.
◇ Report of the International Fisheries Commission, no. 16, 1951,（シヤトル）, 3部.
◇ Report on the Fisheries of Scotland for 1951, 1952 発行.
◇ Senkenbergiana, xxxii, no; 5/6, 1952,（ドイツ）.
◇ Tidsskrift for Hermetikindustri, xxxviii, no. 6, 1952,（ノルウエー）.
◇ World Fishing, i, no. 2, 1952,（英国）.

魚肉及び乳製品，マーガリン中のビタミンAの定量法

平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺
（東海区水産研究所）

Determination of Vitamin A in Fish Meat, Dairy Products and Margarine

Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

As the vitamin A content in fish meat is often very low, it is difficult to determine the vitamin A content by ultra-violet absorption method (Fig. 1, Table 3).

We found that the vitamin A content in fish meat could be determined by measuring with Beckman spectrophotometer the color reaction of unsaponifiable matter or its vitamin A fraction treated with activated alumina.

Our method is as follows ;

1. Extraction of fat ; 30～70 g. of fish meat is ground together with anhydrous Na_2SO_4, extracted with ether several times. The ether is removed from the ether solution.

2. Extraction of unsaponifiable matter ; the fat thus obtained is saponified with alcholic potash, and the unsaponifiable matter is extracted with ether, and the ether solution is evaporated.

3. Chromatography ; the vitamin A fraction is taken from unsaponifiable matter through treatment with activated alumina.

This process has not to be carried out when apparent value of vitamin A is estimated.

4. Colorimetry ; the E 620 mμ of the CARR-PRICE reaction of the unsaponifiable matter or its vitamfn A fraction treated with alumina is measured by Beckman spectrophotometer within 10 seconds.

In this method, the loss of vitamin A during preparation is negregible (Table 1). In case of fish meat, a greater part of the CARR-PRICE reaction of unsaponifiable matter is caused by vitamin A (Fig. 2).

By the same way, the vitamin A content in dairy products and margarine are determined (Table 5).

魚肉は吾々が日常多く食しているにも拘らず其のビタミンA含量について従来報告された例が甚だ少いのは，主にその含量が低いために定量が比較的困難であつた為と思われる。

実際，ヤツメウナギ，ウナギ等の様に肉中にAが比較的多いものについては其の脂質の不鹸化物の紫外部吸収曲線は 325 mμ に明かな極大を有するから通常の肝油の場合と同様にしてAが定量出来るが，多くの魚肉についてはクロマトグラフを施しても紫外部の測定に依つてはAの存在すら明瞭でない事が多い。

1952 年6月 16 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 73 号（印刷費負担）

我々は不鹸化物又は其の活性アルミナ処理による A 画分のカールプライス反応の呈色を波長 620 mμ に於いてベックマン分光光度計を用いて測定する事によつて A が定量出来る事を認め，又同様の操作により乳製品，マーガリン中の A も定量出来る事を確かめたので茲に報告する。

定　量　操　作

1.　粗脂肪の抽出

魚肉 30～70 g を細切し過剰の脱水芒硝と共に磨砕し，之を過剰の精製エーテルで 6～7 回抽出し，抽出液よりエーテルを追出して粗脂肪を得る。この操作は 1 時間位で終る様にする。

2.　不鹸化物の採取

上記粗脂肪を常法通り 2 N 酒精加里で鹸化，水を加えてエーテル抽出，エーテルを蒸発，の操作を行つて不鹸化物を得る。魚肉をそのまゝ酒精加里と煮沸し，エーテル抽出して直接不鹸化物を採取する事も出来るがこの方法は抽出が不完全になる事が多いから行わない方が良い。

3.　クロマトグラフ

A の見掛値を求める場合はこの項は省略する。真の値を求めるには藤田，青山[1] 両氏の方法によりクロマトグラフを行い，A 画分を採取し，溶剤を真空で除去して乾涸物を次の比色に掛ける。

4.　比　色

（2）項の不鹸化物又は前項の A 画分乾涸物をクロヽホルムに溶解し（通常 1～10 cc）其の 0.3 cc をキュベットに取つてベックマン分光々度計の中に装置し，器械を直ちに読みが取れる様に調整して置いて 3 cc の三塩化アンチモンクロヽホルム溶液を注加して直後の 620 mμ に於ける E 値を読む。計算法は

$$\frac{\text{E 値の読み}}{\text{クロヽホルム溶液中の試料の \%}}\times 6600=\text{V. AUSPU/試料 1 g 当}$$

となる。この分母に呈色液中の試料 % を取ればこの分数は $E^{1\%}_{1cm}$620 mμ を示す事になり係数は 600 となる．この係数は試薬の純度により多少変動するから，高濃度の A について E 325(補正)×1900 の U.S.P.U. と比色値とを比較して定める必要がある。

本定量操作についての吟味

1.　操作中の A の損失について

操作中に試料の A が破壊される恐れはないか否かを確かめるため回収試験を行つた。サバ肉に対しビタミン A 油（油鮫肝油を椿油で稀めたもの，2800 USPU/g）を一定量混和して回収定量した場合の A の回収率は第 1 表の通りで実用上操作中の A の損失は無視してよいと思われる。

Table 1　Recovery test of vitamin A.
A の回収試験

	試料中の総 A Total A	回収率 Recovery
	USPU	%
対照（サバ肉 30 g） Control (30 g. of mackerel meat)	34	——
A 油 50 mg.（140 USPU）添加 140 USPU added to mackerel meat	167	95.1
A 油 52.2 mg.（146 USPU）添加 146 USPU 〃	176	97.2

2.　魚肉不鹸化物のカールプライス呈色が A に由る事の証明

イ）ウナギ，アブラザメ等の様に肉中に A が比較的多いものについては不鹸化物の $E^{1\%}_{1cm}$325 mμ (Oser 補正値)×1900 と E 620 mμ×6600 とは第 2 表に示す様に殆んど一致するから不鹸化物の呈色が殆んど A のみに由る事は明かである。

ロ）多くの魚肉に於いては肉の不鹸化物又は其のクロマトグラフ処理物の吸光曲線は 325 mμ に極大を

Table 2. Vitamin A potency calculated from ultraviolet absorption and color reaction.
A の紫外部吸光値からの USPU と比色値との関係

	a $E^{1\%}_{1cm}$ 325 mμ(corr.)×1900	b E 620 mμ×6600	b/a
V. A concentrate	873,000/g.	858,000/g.	98.3%
ウナギ肉油 Body oil of eel	186 〃	175 〃	94.5
アブラザメ肉油 Body oil of *Squalus suckleyi*	127 〃	123 〃	97.0

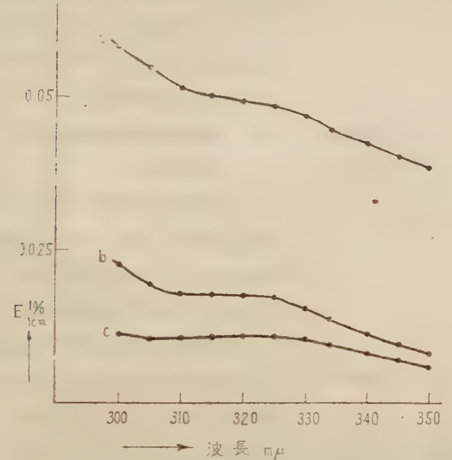


Fig. 1 サバ肉不鹸化物及び其のアルミナ処理物の紫外部吸光曲線
Ultraviolet absorption curve of unsaponifiable matter and its vitamin A fraction treated with alumina.

a. サバ肉不鹸化物 Unsaponifiable matter of mackerel meat.

b. 同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction of above treated with weakly activated alumina.

c. Vitamin A fraction treated by Poldingh and Drost's method.

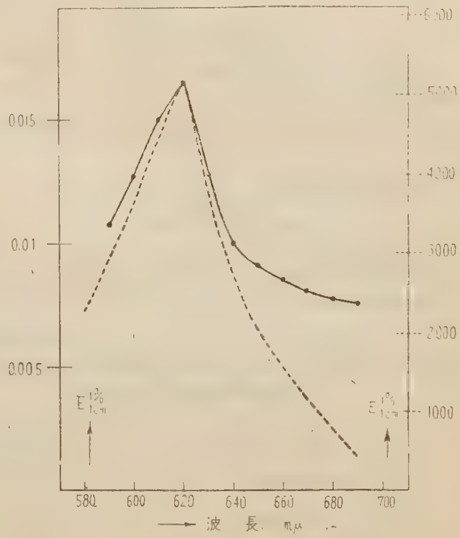


Fig. 2 サバ肉不鹸化物の三塩化アンチモン呈色物の吸光曲線
Absorption curve of Carr-Price reaction of unsaponifiable matter of mackerel meat and V. A concentrate.

—●—●— サバ肉不鹸化物 Unsaponifiable matter of mackerel meat.

— — — — V. A concentrate by M. J. Caldwelli et al; *J. Biol Chem.* 1949.

示さない事が多い。サバ肉についての例を示せば第1図に示す通りで，不鹸化物中に A に比してステロール其他が多過ぎる為と思われるが，弱活性化アルミナによる処理，或いは Poldingh，Drost[2] が A 含量の低い試料（マーガリンの如き）の A 定量法として提唱しているアルミナ及びアルカリアルミナ処理の方法を施した A 画分についてみても 325 mμ に於ける A の吸収極大は明瞭でなく，これらの測定値に Oser の補正を施すと第3表に示す様に係数が甚だ小さくなり，これが果して A の値を示すものか疑わしい。

然しながらこの不鹸化物のカールプライス呈色物の吸光曲線は第2図に示す様に A に特有な 620 mμ に明瞭な極大を有するから，この呈色は大部分 A に起因するものである事が明かである。なお第2図に比較のため，Caldwelli 等による A 濃縮物についての曲線を重ねて示した。

Table 3. V.A potency calculated from ultraviolet absorption and color reaction (mackerel meat).
A の紫外部吸光値と比色値との比較（サバ肉）

		Factor of Oser's correction	E325 corr)×1900 USPU/g.
a	不鹸化物 Unsap. matter	0.225	18.5
b	同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 V.A fraction of above treated with "weakly activated" alumina	0.325	11.65
c	アルカリアルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction treated by Boldingh and Drost's method	0.490	10.0

	E 620×6600
不鹸化物 Unsaponifiable matter	13.3
同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction of above treated with weakly activated alumina	12.1

Table 4. Ratio of apparent value to true value of V.A content.
A の見掛値と真の値との割合

魚肉 Fish meat	真の A 値/見掛の A 値 True A/Apparent A %
サバ Mackerel	91
サンマ Skipper	93
アジ Horse mackerel	88
アブラザメ Dog fish	92
アサバガレイ Rock fish	
有眼側 eyed side	73
無眼側 blind side	89

3. 真の A 値と見掛の A 値

数種の魚肉について真の A 値と見掛の A 値を第4表に示す。真の A 値は見掛の A 値よりも通常 10% 内外。時に 30% 近く低い。この原因は A 以外のクロモーゲンの存在の為であつて，この物質は多くの場合アルミナ吸着筒の上部に強く吸着され，三塩化アンチモン溶液により青色を呈する。

4. 本定量法を適用し難い試料

イカや貝類の脂質の様に A に比し他のクロモーゲンの甚だ多いものや，加工食品で A の酸化が起つている試料については上記真値定量法の操作を施してもなお正確な値が得られない事が多い。かゝる試料中の A の定量については別に報告する。

バター，マーガリン，乳製品中の A の定量

乳製品やマーガリン等の A の定量は仲々困難の様に云われているが，我々は魚肉の場合と同様にして A が定量出来る事を認めている。第5表及び附図に市販バターの測定例とその吸光曲線及び A 強化マーガリンについての測定例を示す。粉乳等については先づ脂質を抽出し以下同様に操作すればよい。

本研究に当り懇切な御指導を賜つた東秀雄先生に厚く御礼申上げます。

文献

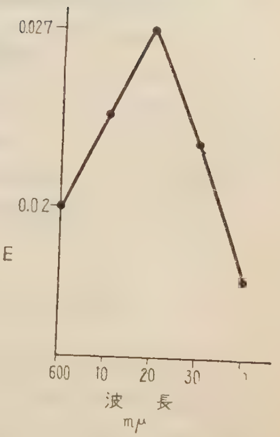
1）. 藤田秋治，青山政太郎：ビタミン A 真値の定量法，ビタミン，**4**（3），174，1951.

2）. J. Boldingh, J. R. Drost : *J. Am. Oil. Chem. Soc*, **28**, 480, 1951.

Table 5. An example determining V. A in fresh butter and V. A fortified margarine.
バター，マーガリン中の A の測定例.

		USPU/g.
市販バター Butter	不鹸化物を比色 Unsap. matter	18.2
	同上弱活性化アルミナ処理 Treated Al_2O_3	16.55

Table 5 附図



バター不鹸化物呈色物の吸光曲線

Absorption curve of Carr-Price reaction of unsap. matter of fresh butter.

	試料中総 A Table A USPU	回収率 Recorvery %
市販マーガリン（A 不含） Margarine (no V. A added)	0	——
同上に A 油 149.6 mg.（99.5 USPU）添加 99.5 USPU added	96.4	96.6
A 油 98.4 mg.（65.4 USPU）添加 65.4 USPU added	67	102.3

◇

雑　録（その四）

会費納入について御願い

昭和 27 年度会費（700 円）を未納の方が多いため会誌の発行が非常に困難となつております。未納会員は至急払込下さい。

（振替口座　東京 59529 番）

硫酸銅による漁網防腐の研究 I.
硫酸銅の簡易迅速定量法について

右田正男・松本重一郎・里見至弘
(東海区水産研究所)

Studies on Fish Net Preservation by Copper Sulfate—I.
A Simple Determination of Copper Sulfate

Masao MIGITA, Juichiro MATSUMOTO and Yoshihiro SATOMI

A simple method for analysing Cu-sulfate concentration has much been needed among fishermen who use this solution to preserve their nets, a technique gaining prevalence in recent years. The authors devised two methods for this purpose based upon the principle of FEIGL's drop reaction (Tüpfelreaktion) on the filter paper; (A) making use of Na-sulfide, and (B) using cupron, *benzoin-oxime*, as the reagent respectively. Tones of the colours developed on the filter paper which varied according to the amount of copper in the samples were compared with those developed out of the solutions of a series of known concentrations. In cases when the colour development corresponded to a certain range of the standard colour scale, the mean value between the upper and lower limits of the range was adopted for the sake of convenience.

Method A is capable to determine 0.1 to 4% copper salt, expressed as $CuSO_4 5H_2O$, allowing the error of 20% (Fig. 3), and method B, 0.01 to 0.2% concentrations with the error of 50%. (Figs. 4 and 5) Though these errors seem to be considerably large, they are tolerable for the practical purpose.

Since the copper salt dissolved in sea-water would often give forth a value higher than it really is (Fig. 1), owing to the presence of salts in the water (Fig. 2), about 4.7% Na-chloride is recommended to be added to the standard solution so as to adjust these deviations. (Fig. 3)

ま え が き

硫酸銅の水溶液に漁網を浸漬してこれを殺菌し，その防腐を図ることは，遠く明治年間に一時行われたことがあつたが,[1] この大戦の間の漁網染料の不足から和歌山はじめ一二の地方で再び登場し，その後引きつゞき東海地方の漁業者間に流行し始め，現在では他の地方にまでも普及しようとしている。従来漁網染料として用いられて来たものは，殆どタンニン質其他の有機物を主体とするものであつて，無機物質のみに頼るものは文献上にも極めて稀である。(川合: 1923)[1] 現在行われている硫酸銅処理法は漁業者の勘と伝承によつて条件を定められているので，合理性に欠けて居り，且漁網に対する銅塩の薬害作用もあるため，使用の方法を誤つて網地の脆化を起し，不測の損害を生じた例も少くない。銅塩の薬害作用の防止と硫酸銅浴の

1952年6月17日受理 東海区水産研究所業績B第74号（印刷費負担）
昭和27年（1952）4月5日 日本水産学会大会にて発表。

適正濃度の決定とは硫酸銅法による漁網防腐の先決問題である。この外に実際問題として現場に於て迅速且簡易に銅浴の濃度を決定し得る方法が，漁業者の間に強く要望されている。薬害作用と適正濃度についてはいま研究中であるが，簡易定量法についてはひとまず実用できる方法を得たのでこゝに報告する。

現場で行われている硫酸銅浴の濃度をみると，現在までに調べた僅かな資料によつても，0.006～1.5%（以下いずれの場合も銅の濃度は $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 即ち硫酸銅結晶の百分比としてあらわす）に亘つている。また濃度の判定は色調と勘とのみに頼つているので，反覆使用中の銅濃度の維持はすこぶる心もとない。私たちはこの銅濃度を漁業者自身が現場で簡易迅速に定量するために次のような方法を考案した。即ち**硫化ソーダ**又は銅試薬**キュプロン**，cupron (benzoin-oxime)[2) 3) 4)] を用いて濾紙上で**滴色反応*** を行わせ，生ずる沈澱の褐色又は緑色の強さを比較するのである。

実　　験

I　硫化ソーダ法

(1)　定　量　法

（イ）準　備

i) 検液，数 cc. 染色浴中の各所（上下中端等）から均等に取つて混ぜた液よりとる。

ii) 硫化ソーダ（Na_2S）10% 水溶液，簡単にいうとこの液 1 cc. は 20% 硫酸銅溶液 1 cc. の中の銅を沈澱させる計算となる（即ち当量である）。2ケ月を経た溶液は棄てて新しく作りなおす。

iii) 硫酸 5 N，この液はその倍容の 10% Na_2S 溶液を中和し得る。

iv) 硫酸銅標準溶液，4, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1 0.07, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001 %。

v) ピペット，容量 1～2 cc. ゴム乳首つき，先端の外径 1.5 mm. 程度，内径 0.5～0.6 mm. 程度として大きさを統一する。一滴の容積は ca 0.03 cc. となる。3本以上を用意し，1本は Na_2S 用，1本は硫酸用他は検液又は標準溶液用とする。

vi) 濾紙，東洋濾紙 No. 2，径 9 cm.

vii) シャーレ，径 7～8 cm.（濾紙の径よりやゝ小さいもの）

（ロ）実　施

シャーレを上向きに置き，濾紙をのせ，** Na_2S 溶液1滴を落す。数秒後に液滴がほゞ拡散し終つてから同じ位置に検液を1滴落し，同じようにして更に硫酸を2滴加える。*** 硫酸銅は濾紙上で，

$$Na_2S + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2S$$

$$Cu^{++} + H_2S \longrightarrow CuS \downarrow + 2H^+$$

の反応により，茶褐色乃至黒褐色の沈澱を生ずる。この色合と色の濃さは銅の量に応じて差がある。この濃淡から濃度の見当をつけて置き，その附近の標準液 3～4 種をえらんでそれぞれ濾紙上で上と同様な沈澱を作り水滴が拡散し終つてから（2～3分）その濃さを比較しあつて検液中の硫酸銅濃度を判定する。

(2)　硫化ソーダ法の吟味

（イ）測定の精度

蒸溜水に最純硫酸銅結晶を溶かして正確に 4% 溶液をつくり，之を階段的に稀釈して得た標準水溶液により，同じような水溶液の濃度を判定した結果は Fig. 1-A のようになる。すべての図の中で縦軸にはこの方法で得られた判定値をとり，横軸には容量分析[5)] で求めるか，或いは稀釈の割合から算出した検液中の

* 滴色反応については F. Feigl (1938),[2)] 内藤 (1944),[3)] 黒田 (1948),[4)] を参考とした。

** 濾紙を平らな台にのせると毛細管現象によつて沈澱のつくる円形が乱れるからである。

*** 滴下する順序を変えてはならない。又前の滴が浸み拡がらぬ中に次の滴を加えると，色斑の円形が乱れるもととなる。

銅の濃度を硫酸銅結晶として表現した値をとつた。このとき検液による発色が濃度のことなる二種又は三種の標準溶液による発色のどれとも濃淡の区別をし難く，判定にある巾を生ずることがあるが，この際には巾の両端の濃度の平均値をとつた。時としてこの巾の間で区別はつけ難いが，なを幾分は両端の巾の一方に近いと判断される場合には，平均値と，近い方の端の値との平均を採用することとした。

平均値を連ねた図上の実線は理論値を示す 45° の線にほゞ一致するから，この方法はひとまず使用に耐えると考えた。沈澱は最初茶褐色で放置する間に黒味を増すが，数日間に次第に色があせて来る。硫酸銅濃度の 0.008％ までは，辛うじて沈澱が認められるが，それ以下では識別出来ない。現地で漁業者が判定出来るのは 0.1～4％ の間であろう。4％ を超えると色調を区別し得ないが，検液を稀釈すれば判定出来る。

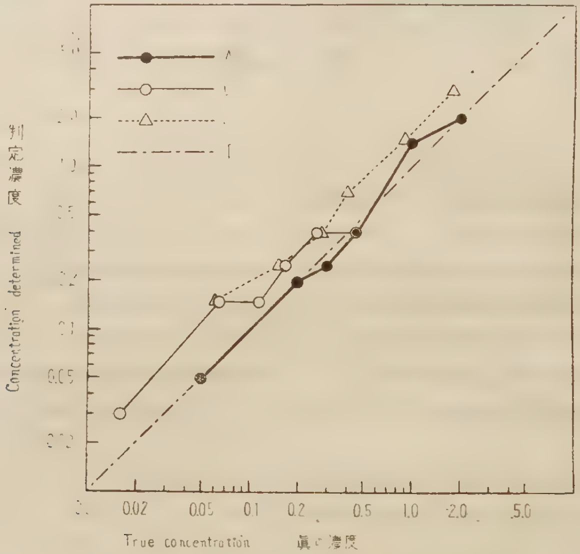


Fig. 1 硫酸銅の海水溶液への硫化ソーダ法の適用（標準溶液：硫酸銅の清水溶液）

Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate in distilled water and in sea water. (Standard : Cu-sulfate in distilled water.)

A：清　水，Distilled water ;
B：外洋水，An oceanic water, pH 8.4 ;
C：汽　水，A brackish water, pH 7.5 ;
T：理論値，Theoretical value.

（ロ） 塩分の影響

海水を用いて溶した硫酸銅溶の定量にこの方法を適用出来るかどうかを知るために，外洋水，汽水及び一種の人工海水*に硫酸銅を種々の濃さに溶かし込み，既知の蒸溜水溶液を基準として判定した。その結果は Fig. 1 に示す通りであるが，海水では真の銅量よりも高く判定される傾きのあることが判つた。

そこでこの誤差の原因を知るために NaCl, KCl 又は Na_2SO_4 を海水中の食塩と当量に，又は倍当量に加えた硫酸銅溶液をつくり，同じ様に比較した。この結果を Fig. 2 にまとめると，Fig. 1 と同様に真の銅量よりも高い方に偏りを生じ易いので，問題の誤差は塩類が共存**するためであることが判つた。（図には

* 三宅泰雄[6]：“海洋化学” による処方に Na_2CO_3 を加え pH を 9.5 としたもの，図には省略。

** 即ち，Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{--} 等の中の特定のイオン単独の影響ではなく，塩としての非特異的な妨害で，この強電解質の共存による影響（例えば酸の活性の増加等に由来する）と推定される。

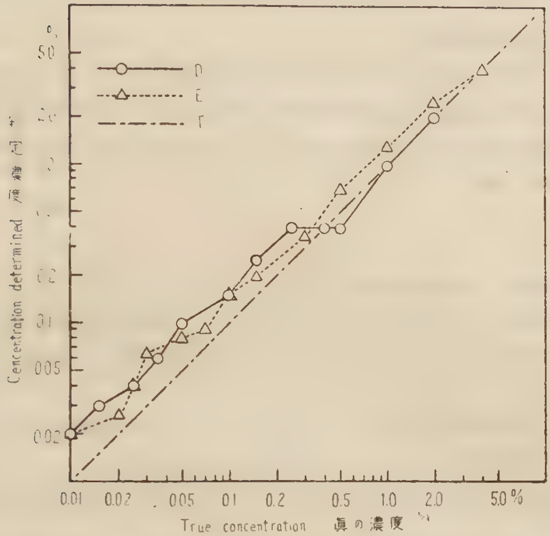


Fig. 2 塩類を含む硫酸銅溶液への硫化ソーダ法の適用（標準溶液：硫酸銅の清水溶液）
Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate solutions containing salts.
(Standard : Cu-sulfate solutions in distilled water.)
D：食塩溶液，NaCl solution (4.7 %)；
E：硫酸ソーダ溶液，Na_2SO_4 solution (11.4 %)；
T：理論値，Theoretical value.

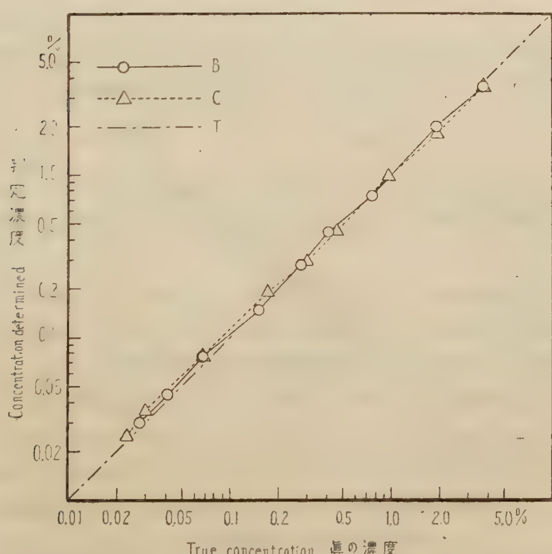


Fig. 3 標準溶液に 4.7 % の食塩を加えた場合（Fig. 1 と Fig. 2 に見られるずれが除かれる）
Experiment with standard solutions containing 4.7 % NaCl.
(Deviations in Fig. 1 and Fig. 2 are eliminated.)
B：外洋水，An oceanic water, pH 8.4；
C：汽水，A brackish water, pH 7.5；
T：理論値，Theoretical value.

倍当量の結果だけを示す。)

(ハ) 海水中に含まれる硫酸銅の定量

海水の約倍の濃さの食塩 (4.7%) を含む蒸溜水溶液中に硫酸銅を加えた液を標準溶液として，上の実験と同様に海水中の硫酸銅の濃度を定量した。結果は Fig. 3 の如く極めて良好で，誤差は ±20% 以下である。それ故海水に硫酸銅を溶した液の定量にはこの様に食塩を含む硫酸銅溶液を標準とすればよい。

Ⅱ キュプロン (Cupron) 法

(1) 定 量 法

(イ) 準 備

i) Cupron 溶液 cupron (benzoin-oxime) 1g. を 96% アルコール 20cc. に溶かす。

ii) 大ピペット 通常の 1～2cc. コマゴメピペット。

iii) 検液，標準溶液，濾紙，ピペット，シャーレ等は硫化ソーダ法に同じ。

(ロ) 実 施

大ピペットに約 1cc. の cupron 溶液をとり，これをシャーレ上の濾紙になるべく均等にふりかけて濾紙の全面を潤す。30～60 分間放置してアルコールを蒸発させ乾燥試験紙をつくる。これに検液1滴を小ピペットで滴下すると，忽ち鮮かな緑色沈澱を生ずるから，この色を標準溶液の同様な発色と比較して判定する。

(2) キュプロン法の吟味

キュプロン法の精度をみるために，硫化ソーダ法と同じ要領で蒸溜水に食塩又は KCl を海水と当量又は倍当量の濃さに加え，之に硫酸銅を溶いた液につき，硫酸銅の蒸溜水溶液を標準として判定した。その結果は Fig. 4 に示す通りである。また外洋水，汽水及び人工海水を用いて硫酸銅を溶いた液を蒸溜水中の硫酸

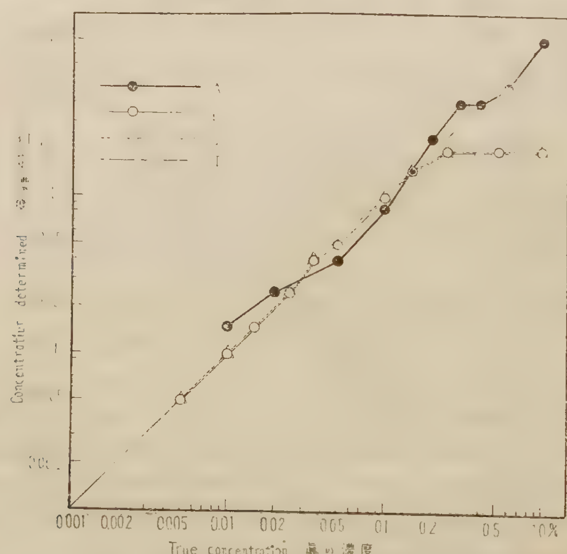


Fig. 4 キュプロン法による定量 (標準溶液：硫酸銅の清水溶液)
Determination by cupron method.
(Standard : Cu-sulfate in distilled water.)
A：清 水 溶 液，Distilled water ;
D：食 塩 溶 液，NaCl solution (4.7%) ;
G：塩化カリ溶液，KCl solution (6.3%) ;
T：理 論 値，Theoretical value.

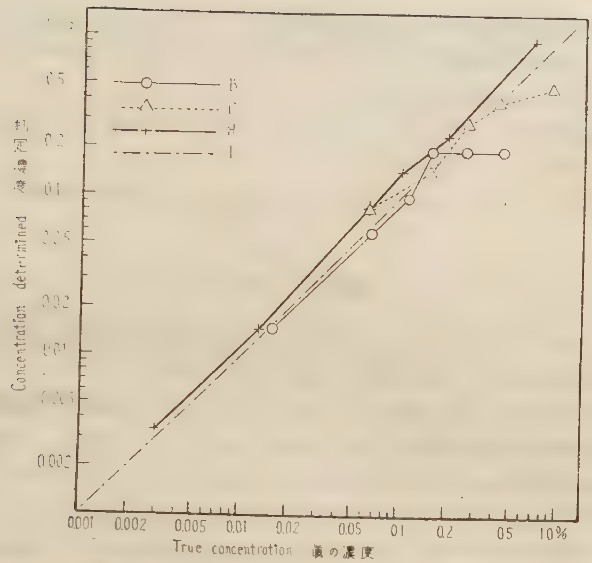


Fig. 5 硫酸銅の各種海水溶液へのキュプロン法の適用（標準溶液：硫酸銅の清水溶液）
Application of cupron method to Cu-sulfate in sea water.
(Standard : Cu-sulfate in distilled water.)
B：外 洋 水，An oceanic water, pH 8.4;
C：汽　　水，A brackish water, pH 7.5;
H：人工海水，An artificial sea water, pH 9.5;
T：理 論 値，Theoretical value.

銅標準溶液に対して判定した結果は Fig. 5 の如くなる。

両図を通じて，0.003～0.2％ の濃度の範囲では ±50％ 以内の誤差で判定が出来，この際には塩の共存による妨害は見られない。実地の漁業者が判定出来るのは 0.01～0.2％ の間であろう。

考　　察

（1） 色斑は円形で，中央部ほど色が濃い。塩類が共存するとこの濃淡に環が出来，中央部の方が多少薄くなる。円形がくずれた時（前出）には，反応をやりなおすか，発色相全体として平均の濃さを比較するように心掛けた。

（2） 別の実験値から計算すると pH 8.4 の外洋水に 0.1％ の硫酸銅を溶かしたとき，銅塩の一部分は海水で沈澱させられて濃度は 0.06％ となる。この液 400 L. に 100 kg. の乾いた網地をつけ吸水後取出すと，浴中の液は約 150 L. となり，網の操業中に硫酸銅溶液が海水と置き代えられ，再び 150 L. の海水を含んで硫酸銅浴に戻ると，硫酸銅濃度は 0.03％ となる。新しく入つた海水により硫酸銅の一部は沈澱するため数時間後に海水と硫酸銅の間の反応が終つた頃には 0.01％ となる。かくして唯2回の網の浸漬で濃度は 1/10に下るほど濃度の変化がはげしいから ±20～50％ の測定の誤差でも充分に役に立つのである。

（3） 実験に用いた外洋水や汽水（隅田川川口のもの）には有機物が多量に含まれていると思われるから明らかにこの判定には海水中に普通にある有機物は特に妨害とならない。

（4） Cupron は乾燥試験紙の形で利用者に供給することを試みたが，これは乾燥した暗所に貯蔵して2ケ月で既に著しく発色性が悪くなる。

（5） Na_2S 法及び cupron 法の沈澱を collodion で覆い着色沈澱の保存を試みたが徒労に終つた。水彩絵具も褪色が著しいが，もし褪色しないような色刷りが出来るならば，これで色調表をつくつて標準とす

ることにより道具と操作をもつと簡便にするこが出来る。

（6） Cupron の他に銅の発色試薬[3)4)]として Na-anthranilate と o-tolidin を用いたが，いずれも試薬が不安定で cupron に劣ることが判つた。

（7） 実験には銅の硫酸塩のみを用いたが，これらの反応はいずれも銅イオンの反応であつて，陰イオンの種類には影響されない筈である。

（8） 海水中には銅以外にこれらの反応と同じような発色を行つて定量を妨げるような成分があろうとは今の所考えられない。

要　　約

（1） 硫化ソーダ（A法）又はキュプロン（B法）による銅の沈澱或は発色を濾紙上に於ける滴色反応に応用して，簡易迅速に漁網防腐浴中の銅の濃度を定量する方法を考案した。

（2） 漁業者が実地に行う際に，浴の濃度が **0.1～4%** であるならば**硫化ソーダ法で**，**0.01～0.2%** の間であるならば**キュプロン法で**硫酸銅の濃度を定量出来る。誤差は夫々 ±**20%**，±**50%** を超えない。これより濃い液も稀釈すれば定量することが出来るものであつて，キュプロン法の方が操作が簡単である。

（3） 硫化ソーダ法を実地に応用する際には標準溶液には各 4.7% 程度の食塩を含む硫酸銅水溶液を用いるべきである。清水溶液を標準とするときは真の値よりも高く判定されすぎる傾向があるからである。

（4） 実地に網を用いる場合には，硫酸銅浴の濃度の消耗はかなり急速で浴内の銅濃度に著しい変化があるから，この程度の精度の定量でも充分である。

終りに御助言を与えられた深井麟之助氏と，実験に協力された松本錦治氏に深く感謝する。

文　　献

1) 川合角也：“漁網論” 4版，水産社，東京 p. 168（昭 3），(1928).

2) F. Feigl, “Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen”. s. 177, Akademische Verlag, Leibzig, (1938).

3) 内藤多喜夫：“有機試薬による分析法”，p. 300，南江堂，東京（昭 19，1944).

4) 黒田和夫：“特殊試薬による化学分析”. p. 32，河出書房，東京（昭 23，1948).

5) 木村健二郎：“無機定量分析”，p. 120，共立社，東京（昭 24，1949).

6) 三宅泰雄：“化学実験学” 1部，12巻，p. 418，第3表，河出書房，東京（昭 16，1941).

追　　記

この報告を書き上げてから，同じ目的のために静岡県水産試験場に於て，銅をアンモニア錯塩とし，その発色を比色定量する方法が研究されていることを知つた[7)]。

7) 下田雄四郎：静漁連水産情報 31 号，（昭27. 7，1952).

脂質の栄養價に関する研究（第VI報）

板鰓類肝油の栄養價

金田尚志・石井清之助

（東海区水産研究所）

Studies on the Nutritive Values of Lipids (part VI) Nutritive Values of *Elasmobranchii*-Liver Oils

Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

The nutritive values of liver oils of *Elasmobranchii* have been studied by using rats for feeding experiments. The fish of which liver oils were tested included ground shark, dog fish, thresher shark, sting ray, angel shark, goblin shark, hammerhead shark, *Chimaera barbouri*, *Etmopterus* sp., *Pseudotriakis acrages*.

The results obtained were as follows :

(1) As shown in Table 3-7, the liver oils of angel shark, ground shark, dog fish, *Pseudotriakis acrages*, goblin shark, sting ray and thresher shark showed nutritive value almost same as that of soy-bean oil. No detrimental effect has been noticed in the rats tested with the liver oils of above fishes.

(2) The nutritive value of liver oil of *Chimaera barbouri* is slightly lower than that of the shark liver oils stated above. The ethyl esters of mixed fatty acids of this oil, however, revealed to be more nutritious than that of the soy-bean oil. (Table 5)

(3) The liver oils of *Etmopterus* sp. (squalene content 15%) and hammerhead shark (Iodine Value 209, Vitamin A content 32000 U. S. P. unit) showed the nutritive value much lower than that of the other oils.

I 緒　　言

最近本邦に於て１年間に生産されるサメ肝油の量は次第に増え凡そ年間 3500 トン以上と推定される。これらサメ肝油のうちビタミンAをある程度以上含有するものはビタミン油原料として使用されているが，A含量の少いもの，ないしは殆どAを含まぬものは一部加工油業者により硬化油とされ，石鹼，マーガリン等の原料とされてもいるが，その大部分は生産地に於て薩摩揚げ用の油として使用されているのが現状である。ところが揚物屋は各種のサメ肝油を何等の考慮なしに使用しているため，このサメ肝油中にはスクワレンを含むものもかなり多いように思われる。実際これら業者はスクワレンを含むサメ肝油の方が臭気が少いと云つて，かえつてこうしたスクワレン含量の高い肝油を好む傾向さえも見られる。しかしこのスクワレンが毒性を呈することは従来より知られたところであり，このようなサメ肝油の使用は充分注意を要するものと考える。

ところでこのように多量に使われているサメ肝油のビタミンAに関する研究はかなり多いが，肝油そのものの栄養価については極めて少く，僅かに吉田* がアブラ鮫について行つている程度である。そこで筆者等

1952年７月１日受理，東海区水産研究所業績B第76号（印刷費負担）

は普通肝油を製造している9種のサメ及び1種のエイを選び，これ等板鰓類肝油の栄養価を動物試験により測定した。その結果スクワレンを殆んど含まぬもの，又はビタミンA含量が比較的少く沃素価200以下のサメ肝油はかなりの栄養価を示し，対照として用いた大豆油にさほど劣らぬ栄養価を有することを知つた。

II 実験之部

A. 試験方法： 白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち体重80g程度の白鼠にTable 1の合成飼料を1日 8.5g 給与し，体重略恒量となつたとき試料油 1.5g を添加し（飼料中油脂 15% を含む）以後1ケ月間の体重増加を測定すると共に，白鼠の状態を観察した。

Tabe 1 Composition of basal diets. (%)

Polished rice powder	69
Casein (Ether extracted)	10
McCollum salts	3
Dried beer yeast	3
Tunny liver oil (1% Et-OH soln.)	1 drop

B. 供試油： 何れも本研究所に於て魚種の判定を行つたものを煮取りにより採油した。これ等肝油のうちスクワレンを多量に含むものとしてクロコ鮫肝油を選び，又A含量の比較的多い例として白シュモク鮫肝油を選んだ。

これ等試料油及び対照油として用いた大豆油の一般特数は Table 2 の如くである。

Table 2 Properties of sample oils.

Sample oil	N_D^{40}	A. V.	S. V.	I. V.	Unsap. m. %	Squalene %	VitaminA (U.S.P./g)
Soy-bean oil (control)	1.4600	2.52	195.65	127.20	1.70	0	—
ココノホシギンザメ *Chimaera barbouri*	1.4555	0.47	138.94	82.42	31.41	0	trace
ヒラガシラ (ground shark) *Carcharhinus japonica*	1.4718	0.74	182.01	160.82	2.8	0.14	7700
クロコザメ *Etmopterus sp.*	1.4645	0.84	141.83	148.61	35.0	15.2	trace
アブラザメ(dog fish) *Squalus suckleyi*	1.4646	2.65	178.94	113.74	10.1	trace	trace
アカエイ (sting ray) *Dasybatus japonica*	1.4710	1.09	174.59	139.97	2.23	0	10000
カスザメ (angel shark) *Squatina japonica*	1.4720	1.39	186.04	123.65	1.25	trace	trace
オシザメ *Pseudotriakis acrages*	1.4632	1.29	175.52	102.76	5.25	trace	trace
シュモクザメ (hammerhead shark) *Sphyrna zygaena*	1.4775	8.04	167.38	209.93	2.48	trace	32800
オナガザメ (thresher shark) *Alopias pelagicus*	1.4630	5.44	170.14	152.22	2.7	trace	9500
ゾウザメ (goblin shark) *Mitsukurina oustoni*	1.4639	0.26	158.16	111.35	25.4	trace	trace

C. 飼育結果

まずココノホシギンザメ鮫肝油に就て成長試験を行つたところ本肝油を投与した白鼠群の体重増加は対照とし

* 吉田，農化 **13**，120 (1937)

Table 3 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 35 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	T	♀	22	22.75	
	T	♂	27		
	U	♀	19		
	V	♂	23		
Soy-bean oil (control)	T	♀	46	62	100
	T	♀	56		
	U	♀	69		
	V	♂	77		
Liver oil of *Chimaera barbouri*	T	♀	52	55.75	89.9
	U	♀	58		
	V	♀	50		
	V	♂	63		

November 1～December 6, 1950

て用いた大豆油のそれに対し 90% 程度であつた。(この程度の試験では統計的に有意な差を見出し得ない)なお試験開始後3週間目より毎日白鼠の糞を集め，アルコール中に貯蔵し 10 日分の糞を集めて脱水芒硝と煉り，エーテル抽出により粗脂肪を分離した。

Table 4 Properties of crube oil in feces.

Type of fat fed	Crude oil %	N_D^{40}	Iodine Value	Coeffict. of digestibility %
None (Fat-free basal)	4.16	1.4889	46.82	
Soy-bean oil (control)	4.55	1.4867	62.9	97
Liver oil of *Chimaera barbouri*	11.02	1.4620	59.1	93.1

Properties of rats body fats

Type of fat fed		Crude oil %	N_D^{40}	Iodine Value	Sap. V.	Unsap. m. %
Soy-bean oil (control)	Liver oil	0.96	1.4750	100.15		
	Viscera oil	13.09	1.4668	51.68	191.73	
	Meat oil	—	1.4628	51.06	206.46	2.98
Liver oil of *Chimaera barbouri*	Liver oil	0.70	1.4723	115.97	[illegible]	
	Viscera oil	10.08	1.4609	64.92	190.95	
	Meat oil	—	1.4628	59.21	204.16	3.49

その結果 Table 4 に示す如く，ココノホシギンザメ肝油投与群の糞中粗脂肪は大豆油又は無添加のものに較べかなり多く，したがつて消化率も低くなつたが，一般特数については大なる差を認め得なかつた。又試験終了後直ちに白鼠を屠殺しエーテル抽出により体各部の油脂を分ち，その特数を比較したが試料油の差による体油の差は殆んど認め得なかつた。

ココノホシギンザメ肝油は 30% 以上の不鹸化物を含み，この不鹸化物は主としてセラキル・アルコール，バチル・アルコール等の高級アルコールより成ることが知られている。またこれ等アルコール類の栄養価の程度ないし毒性の有無については全く不明である。そこで筆者等はココノホシギンザメ肝油の栄養価が大豆油よりも低い理由を究明する一手段として本肝油より常法により不鹸化物を分ち，残りの脂肪酸部分をエチル・エステルとし，（沃素価 75.42，鹸化価 175.73）その栄養価を大豆油エチル・エステル（沃素価 117.2）と比較試験した。その結果は Table 5 の如くである。

Table 5 Increase of body weight after adding of ethyl esters of mixed fatty acids of *Chimaera barbouri*-liver oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 29 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	V	♀	25	28	
	V	♂	31		
Ethyl esters of mixed fatty acids of soy-bean oil (control)	U	♂	66	64.25	100
	U	♀	56		
	V	♀	60		
	V	♂	75		
Ethyl esters of mixed fatty acids of *Chimaera barbouri*	U	♂	78	71.25	111
	U	♀	63		
	V	♀	65		
	V	♂	79		

May 8～June 6, 1952

本結果によればココノホシギンザメ肝油より不鹸化物を抜いた混合脂肪酸部分のエチル・エステルは毫も大豆油脂肪酸エチル・エステルに劣らぬことを認めた。（統計的には有意な差と云えぬ）

即ちココノホシギンザメ肝油の栄養価が大豆油に比較して劣るのは多量に存在する不鹸化物のためと思われる。

またヒラガシラ，クロコ鮫，アブラ鮫等の肝油について同様試験を行つたところ，Table 6 に示す如く，ヒラガシラ及びアブラ鮫肝油は大豆油に対し殆んど遜色を認めなかつたが，クロコ鮫肝油は悪く 1 匹は試験開始後 22 日目に死亡した。これはおそらく多量のスクワレンを含有するためと思われる。

更にアカエイ，カス鮫，オシ鮫，シュモク鮫，オナガ鮫，ゾウ鮫等の肝油についても同様に試験したところシュモク鮫以外は大豆油にさほど劣らぬ栄養価を示した。シュモク鮫肝油の栄養価が低いのは肝油の沃素価がかなり高いためと従来より知られているビタミン A 過剰障害（1 日大約 5 万単位）によるのではないかと思われる。

Table 6 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 29 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	D	♀	8	10.5	
	D	♂	13		
Soy-bean oil (control)	D	♀	54	47.7	100
	D	♂	54		
	E	♂	42		
	E	♀	41		
Ground shark liver oil	D	♂	57	46.5	97.5
	D	♂	44		
	E	♀	44		
	F	♂	41		
Liver oil of Etmopterus sp.	D	♂	38	36.3	76.1
	D	♀	died(22days)		
	E	♂	31		
	F	♀	40		
Dog fish liver oil	D	♀	44	46.5	97.5
	D	♂	49		
	E	♂	40		
	F	♂	53		

January 23～February 21, 1951

Ⅰ 摘　　要

ココノホシギンザメ鮫，ヒラガシラ，クロコ鮫，アブラ鮫，カス鮫，オシ鮫，シュモク鮫，オナガ鮫，ゾウ鮫等9種のサメ肝油及びアカエイ肝油の栄養価を白鼠を用いて測定し次の結果を得た。

（1） カス鮫，ヒラガシラ，アブラ鮫，オシ鮫，アカエイ等の肝油はなんら毒性を示さず，対照として用いた大豆油の栄養価に略匹敵する。

（2） 31%の不鹸化物を含むココノホシギンザメ鮫肝油は大豆油に較べ多少栄養価が劣るが，毒性を示すことはなく，また不鹸化物を除いた混合脂肪酸のエチル・エステルの栄養価は大豆油混合脂肪酸エチル・エステルのそれよりも良好であつた。即ちココノホシギンザメ鮫肝油中に存在すると云われるキミル，バチル，セラキル・アルコール等の栄養価については今後の研究にまたねばならぬが，少くとも肝油中に存在する場合のように脂肪酸とエステル状に結合している際は特別な害作用を認め得ない。

（3） クロコ鮫及びシュモク鮫肝油の栄養価は他の肝油に較べかなり劣る。

終りに御助言を賜つた東博士及び動物飼育に尽力された新開富子，大田良子，荒井君枝の諸氏に厚く謝意を表する。

Table 7 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Sex	Increase of weight in 31 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	♂	29	46	
	♀	46		
	♂	57		
	♂	65		
	♀	33		
Soy-bean oil (control)	♂	89	80.4	100
	♂	86		
	♀	88		
	♀	64		
	♂	75		
Sting ray liver oil	♂	87	74.25	92.3
	♂	94		
	♀	49		
	♂	67		
Angel shark liver oil	♂	70	81.4	101.2
	♂	98		
	♀	98		
	♀	65		
	♂	76		
Liver oil of *Pseudotriakis acrages*	♂	72	78.2	97.3
	♀	72		
	♂	91		
	♀	85		
	♂	71		
Hammerhead shark liver oil	♀	44	49.5	61.5
	♂	57		
	♀	56		
	♂	41		
Thresher shark liver oil	♂	64	72.8	90.5
	♂	74		
	♂	101		
	♀	52		

	♂	65		
	♀	71		
Goblin shark liver oil	♂	92	77	95.7
	♀	83		
	♂	74		

August 24～Sept. 25, 1951

雑　　録　（その五）

○訂　正

巻	号	頁	欄	行	誤	正
17	12	表紙	目次	2	耐触性	耐蝕性
		〃	〃	4	北海道ホッケ	北海道産ホッケ
		〃	〃	5	水産動物のビタミン P_{12} 含量	魚類のビタミン B_{12} 含量
		〃	英文目次	11	The vitamin B_{12} content of aquati canimals	The vitamin P_{12} content of fishes (1),
		370	文献	2	(42)	(12)
		378	—	10	分たれる得る	分たれ得る
		379	Fig. 2	4	○△ ; individual	●▲ ; individual
		380	Table (説明)	1	u ; variane	u ; variance
		〃	〃 (〃)	3	$n_1=l$	$n_1=1$
		〃	Fig. 3	1	Changes is	Changes in
		389	英文表題	2	apuatic animals	Aquatic Animals
		〃	〃	〃	vitamin B_{12} conteut	Vitamin B_{12} Content
		〃	英文抄録	14	Cololabis saira	*Cololabis saira*
		390	Table 1	4(段)	sodium butyrate O. 2g.	sodium butyrate 2. 0 g.
		392	〃 4	15(〃)	*Cyprius carpio*	*Cyprinus carpio*

雑　　　録　（その六）

○関東支部6月例会　6月25日　於東大農学部

（1）防腐剤の作用機構に関する研究—Ⅱ

Formaldehyde に対する cysteine の拮抗現象に就て　山田金次郎（東海区水研）

Formaldehyde の静菌作用に対する cysteine の拮抗現象は両物質間の反応性によるものであつて thiazolidine-4-carboxylic acid が形成されることを確めた。

（2）**アサクサノリの窒素含量とその養殖場海水の窒素成分について　佐伯有常（東大水産）**

昭和26年12月より27年4月迄の間，千葉県千葉市，行徳，愛知県知多郡旭村，渥美郡伊川津の各地先のノリ養殖場に於て凡そ15日毎に其処に生育しているノリと同時にその海水を採取して，ノリの窒素含量と海水の有機，無機の窒素（アンモニア，亜硝酸，硝酸）等を験べた。この結果によると海水の無機窒素の量が 20 γ/L 以下の場合はノリの窒素含量は 4.5％ 以下となつて品質も悪くなるが，海水の窒素含量が 40 γ/L 以上ではノリのそれは 5～6％ で海水とノリとの窒素含量には何等特別の関係はなかつた。

（3）**微量拡散法による魚肉中の揮発性塩基窒素の定量—Ⅱ**

操作の簡易化及び短時間測定法に就て　高瀬明，飯田朋子　公衆衛生院衛生獣医学部

前報に於て，微量拡散法が鮮魚介肉中の揮発性塩基窒素定量に際し，食品衛生検査指針中の通気法に何等遜色なく応用し得る事を報告したが，今回は，更に本法の操作を簡易，迅速化するために若干の試みを行つた結果を報告した。

則ち，水溶性膠着剤，吸収剤，分解剤用簡易採量ピペット，試料調製法等の検討を行い，又測定時間短縮のため，試料採取量，作用温度の面から検討したが，充分な結果が得られぬので，中断滴定法を採用し，約10％程度の誤差範囲内で20分後に測定し得る事を認めた。

○九州支部例会　7月5日　（於九大農学部水産学科）

1. クモハゼ *Gobius fuscus Rüppel* の産卵習性について　道津喜衛
2. 水産醗酵食品の酵母に関する研究—Ⅵ
   無胞子酵母菌の形態的特徴について　銭谷武平
3. カタクチイワシの生態学的研究—Ⅱ
   播磨灘産カタクチイワシの生態について　相川広秋・池田昭雄
4. 魚群探知機記録に現れたプランクトンについて　大渡敦・古野清賢・松本重盛

昭和二十七年八月二十日　印　刷
昭和二十七年八月二十五日　発　行
第十八巻　第二号
本号定価150円（送料別）

編集兼発行者　川田三郎
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所　日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座　東京59529番

印刷者　加藤松次
印刷所　株式会社東海書房
東京都中野区江古田3の1223
電話中野（38）4101

発売所　大日本水産会
東京都中央区月島3号地
東海区水産研究所内

営業種目

海潮流測定器、水中電探具

金属探知器、船體磁氣測定器

各種探知器製造販賣

海底探知作業請負

日本電探株式会社

東京都港区赤坂青山北町五ノ一八

電話赤坂（48）一六五七番

営業品目

一、船用計測器類各種
　六分儀・クロノメーター・双眼鏡・測程儀等

二、船用備品類各種
　船燈・信号旗・救命具・羅針儀等

三、海洋調査器械類各種
　電気水温計・採水器・顚倒寒暖計等

四、気象器械類各種
　ライトヴェーン風速風力計・自記晴雨計等

五、理化学器械類各種
　蒸溜水製造装置・恒温器等

六、試験機械類各種
　張力試験機・水圧試験機其他

日本民衆産業株式會社

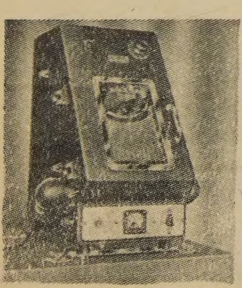
東京都中央区日本橋室町３ノ３（麻綱会館内）

電話 日本橋（24）1319・1318

C·D·S　CK－252型

水中探測機

（魚群探知用，海底調査用）



カタログ説明書進呈

Ⅰ．小型軽量，消費電力極めて少量

Ⅱ．取付操作簡単

Ⅲ．感度，分離両性能優秀

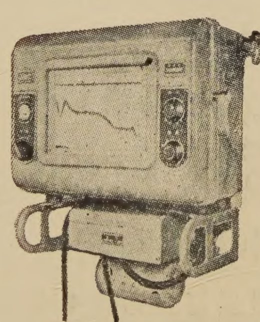
構成	本体	18kg
	接続筐	0.7〃
	送受波器	4〃
電源電圧		D・C 24（其他）
消費電力		60ワット
附属品		一式添

株式会社 **地崎電機製造所**

本社　東京都中央区銀座西８丁目８番地

電話　銀座（57）０３５１番

JRC 魚群探知機 NMD-210型



NMD-210型

特徴

①舶来製品を凌駕する高性能機

②使用電力量は在来品の約４分の１程度

③感度優秀にしてロープや網も完全に見える

④振動子は新発明のチタンサンバリュームです

⑤取扱は極く簡単で操作はラジオと同じ程度

⑥小型軽量で各附属とも本体にコンパクトされている

価格 30万円（予備品一切を含み取付工事料共）

本社　東京都三鷹市上連雀９３０

出張所　横浜・神戸・下関・長崎・福岡・尾道

日本無線株式會社